

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

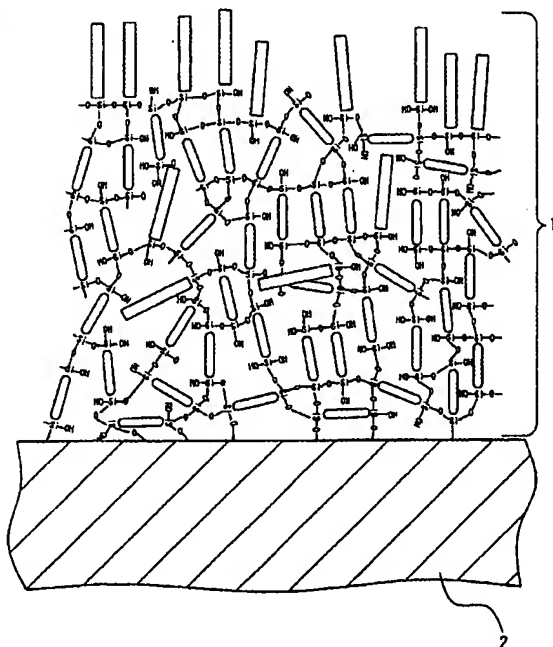
(10) 国際公開番号
WO 02/081588 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 3/18, B05D 7/24, C09D 5/16, 185/00, 183/08, B05D 5/00, B41J 2/135, B32B 27/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03247 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 徹 (NAKAGAWA, Tohru) [JP/JP]; 〒525-0025 滋賀県 草津市 西渋川1-6-3 Shiga (JP). 樋渡 竜也 (HIWATASHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒810-0024 福岡県 福岡市 中央区桜坂2丁目 3-20 Fukuoka (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-103710 2001 年 4 月 2 日 (02.04.2001) JP
特願2001-104605 2001 年 4 月 3 日 (03.04.2001) JP
特願 2001-385068 2001 年 12 月 18 日 (18.12.2001) JP (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8 番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

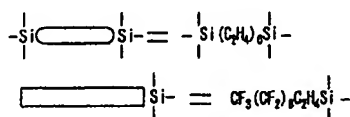
[続葉有]

(54) Title: WATER-REPELLENT FILM AND METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND INK-JET HEAD AND INK-JET TYPE RECORDING DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 撥水膜とその製造方法、およびそれを用いたインクジェットヘッドとインクジェット式記録装置



(57) Abstract: A water-repellent film (1) formed on a solid base material (2), characterized in that it comprises a molecule (A) having at least one siloxane bond (-Si-O-) at both terminals thereof and a hydrocarbon chain in the middle portion thereof and a molecule (B) having a fluorocarbon chain at one terminal and at least one siloxane bond (-Si-O-) at the other terminal, and the molecule (A) and the molecule (B) together form a polymer film; an ink-jet head and an ink-jet type recording device having the water-repellent film. The polymer film is covalently bound with the surface of the solid base material through a siloxane bonding (-Si-O-) and the surface is wholly covered by fluorocarbon chains exhibiting high water repellency, which prevents the entry of an alkaline ion. Accordingly, the water-repellent film does not suffer fracture even when it is contacted with an ink having alkalinity for a long period of time.



[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

固体基材(2)上に形成された撥水膜(1)であって、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合(-Si-O-)を有し中間部に炭化水素鎖を含む分子(A)と、一方の末端にフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合(-Si-O-)を有する分子(B)とを含み、かつ前記分子(A)と前記分子(B)でポリマー膜を形成している。このポリマー膜は基材表面とシロキサン結合(-Si-O-)により共有結合しており、表面は撥水性の高いフッ化炭素鎖で覆われるので、アルカリイオンの侵入を防ぐ。これにより、アルカリ性のインクに長時間接触しても破壊されない撥水膜を有するインクジェットヘッドとインクジェット式装置を提供する。

明 細 書

撥水膜とその製造方法、およびそれを用いたインクジェットヘッドと
インクジェット式記録装置

技術分野

- 本発明は、耐アルカリ特性の高い撥水膜とその製造方法、およびそれ
5 を用いたインクジェットヘッドとインクジェット式記録装置に関する。

背景技術

- 撥水膜は、水や油を弾き、その表面に付着した物質が容易に除去でき
ることから、様々な分野で広く用いられている。例えば、自動車の窓に
形成することにより、雨の日でも窓が水を弾き良好な視界を確保できる。
10 また、汚れやすい調理機器表面、台所周り、トイレ周りなどに形成す
ることにより、汚れが簡単に除去でき、お手入れが楽になる。さらに、
近年、撥水膜は、インクジェット式記録装置のインクジェットヘッドの
構成部品であるインクジェットノズルにも主要な部品として利用されて
いる。以下に、インクジェットノズルにはなぜ撥水膜が必要であるかを
15 詳しく説明する。

- インクジェット式記録装置における印刷の仕組みは、ノズル板上に開
けられた直径数十 μm の多数のノズル孔からそれぞれ数十ピコリットル
のインクを紙などの印字体に向けて吐出し、吐出したインクを印字体の
所定の位置に配置することである。インクを印字体の所定の位置に配置
20 するためには、ノズル板と印字体をそれぞれ機械的に動かしてこれらの
相対的な位置を制御しながらインクを吐出する。図8Aはノズル孔34と
その近傍の断面図であり、インク32を吐出する貫通穴を有するノズル板
33の内面には一定量のインク32を貯めておくインク室31が形成されてい
る。図8Bで示すように、インク室31は、圧電薄膜35の機械的変形など
25 により、必要に応じて室内の圧力を高圧力にできるように設計されてい

る。そして、インク室31を高圧にすることにより、所定量のインク36をインク室からノズル板貫通穴を通して矢印37のように吐出することが可能となる。ここで、高精細の印刷を行うためには、貫通穴から吐出されたインクを精度よく印字体に配置する必要がある。そのためには、ノズルと印字体との相対位置の正確な制御、吐出するインク量の制御と微小化、および、インクの吐出方向の正確な制御が必要である。これらの中で、インクの吐出方向を正確に制御するためには、インクの吐出方向をノズル板面に対して垂直方向にする必要がある。ここで、もし図9Aで示すように穴周辺の一部にインク45が残存しているならば、インク47の吐出方向は、図9Bの矢印48で示すように残存インク側に片寄り垂直方向からはずれてしまう。なぜなら、ノズル34から出たインク47は、残存するインク45との間で表面張力による引力が働きインク45側に引っ張られるからである。この様なことが起こらないよう、通常のプリンタでは、定期的にゴムブレードで穴周辺を拭いて残存インクを除去している。ここで、ゴムブレード拭きにより残存インクをきれいに除去するためには、ノズル板のインク吐出面は撥水性であることが必要不可欠であることが分かっている。このため、インクジェットノズル板においては、その表面に様々な撥水膜が形成されている。

従来から、固体基材上に撥水膜を形成するには、撥水性を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やその誘導体を基材に塗布することが一般的に行われている。ただし、PTFEやその誘導体は表面エネルギーが小さく、これらを基材に直接塗布しても膜は簡単に基材から剥がれてしまう。そこで、膜と基材との密着性を確保するために、基材表面を荒らした後に撥水膜を塗布する方法や、荒らした後にポリエチレンサルファイド等のプライマー層（密着層）を形成してから撥水膜を焼結する方法が従来から用いられてきた。また、固体基材が金属の場合、PTFEやこの

誘導体の微粒子を金属と一緒に鍍金する方法がある。

- これに対して、シランカップリング剤を用いることにより基材表面を荒らすことなく基材に直接密着性が良い撥水膜を形成する方法が提案されている。この第1番目の例として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ などのフルオロアルキルトリクロロシランを基材と反応させて、撥水性の単分子膜や重合膜を形成する方法がある（特許第2500816号公報、特許第2525536号公報）。前記化学式において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4-$ がフルオロアルキル基、 $-\text{SiCl}_3$ がトリクロロシリル基である。この方法では、活性水素が表面に存在する基材をフルオロアルキルトリクロロシランが溶解した溶液にさらし、クロロシリル基（ $-\text{SiCl}$ ）と活性水素とを反応させて基材とSi-O結合を形成する。この結果、フルオロアルキル鎖はSi-Oを介して基材に固定される。ここで、フルオロアルキル鎖が膜に撥水性を付与する。膜の形成条件によって、撥水膜は単分子膜や重合膜となる。第2番目の例としては、フルオロアルキルアルコキシシランなどのフッ素を含む化合物を含浸した多孔質性の基体を真空中で加熱し、前記化合物を蒸発させて基材表面を撥水性にする方法がある（特開平6-143586号公報）。この方法では、撥水膜と基材との密着性を上げるために二酸化珪素などの中間層を設ける方法が提案されている。第3番目の例としては、基材にチタン、または酸化チタン、インジウム・錫酸化膜を形成し、この上に、フルオロアルキルシラン系化合物を真空蒸着法により形成する方法がある（特開平10-323979号公報）。第4番目の例として、ジルコニアやアルミナなどの酸化物微粒子を基材表面に形成した後、その上にフルオロアルキルクロロシランやフルオロアルキルアルコキシシランなどのフッ素系シランカップリング剤を塗布する方法がある（特開平6-171094号公報）。第5番目の例として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ などのフルオロアルキルアルコキシシランに、金属アルコキシドを加えた混合溶液を加水分

解・脱水重合させた後に、この溶液を基材に塗布して焼成することにより、金属酸化物中にフルオロアルキル鎖を有する分子が混合した撥水膜を形成する方法がある（特許第2687060号公報、特許第2874391号公報、特許第2729714号公報、特許第2555797号公報）。これらの方法は、フル

5 オロアルキル鎖が膜に撥水性を付与し、金属酸化物が膜に高い機械的強度を付与する。

撥水膜は、前記したような様々な形成方法の中からその用途に応じて最適な方法を選んで作製する必要がある。インクジェットノズルへの撥水膜の形成においては、特に、シランカップリング剤を用いた方法が以下

10 下の点で他の方法よりも有用である。第1番目には、基本的には、ノズルの基材を選ばずに撥水处理が可能であること。第2番目には、撥水膜の薄膜化が可能であることである。なぜ薄膜化が必要であるかという、図10Aで示すように、撥水膜55に開けられたノズル貫通孔34の側面は撥水性であり膜厚は薄いことが必要である。図10Bのように、撥水膜

15 56の膜厚が厚いと、側面の撥水性のためにインク32がインク室31から貫通孔34を通して吐出できなくなるからである。このようなことが起こらないためには、膜厚がノズル径よりも充分薄い必要がある。この理由から、第2番目の特徴は今後ますます重要になると考えられる。なぜなら、今後、印刷はますます高精細になる傾向にあり、それに伴いノズル径も

20 より小さくなる方向にあり、そのノズル径よりも小さい膜厚を有する撥水膜が要求されるからである。このため、インクジェットノズルへの撥水膜を形成するために、前記の第2～4番目の方法が用いられている。

シランカップリング剤を用いた撥水膜は、前処理を行わずに様々な基材へ形成できることから、様々な分野への応用展開が期待され、インク

25 ジェットヘッドにおいては、特に有用である。しかしながら、シランカップリング剤を用いた従来の撥水膜はアルカリ性に対して耐久性が低い

という課題があった。特に、インクジェットヘッドへ応用において、この課題は深刻である。なぜなら、一般にインクジェット式記録装置で用いられているインクはアルカリ性であり、インクジェットヘッド用撥水膜にはアルカリ溶液に対する耐久性が要求されるからである。

- 5 従来のシランカップリング剤を用いた単分子膜や重合膜は基材とSi-O結合を介して結合している。しかし、この結合はアルカリ溶液中では加水分解しやすいため、従来の撥水膜は、アルカリ溶液に浸漬すると基材から消失しやすく、アルカリ溶液に対する耐久性が低かった。

- そこで、耐アルカリ性を向上するために、撥水膜の下に、酸化チタン、
10 チタン、ジルコニア微粒子、アルミナ微粒子などの耐アルカリ性の下層膜を形成する前記3、4番目の方法がある。このことにより、少なくとも下層膜の破壊により撥水膜が固体基材から剥離することは無くなる。一方、撥水膜と基材間の水素結合やシロキサン結合がアルカリに破壊されるという問題は、この構成でも完全には解決されていなかった。

- 15 従来法で提案されている撥水膜では、フルオロアルキルアルコキシシランやフルオロアルキルクロロシランなど、直鎖分子の片末端にのみ反応基があるシランカップリング剤を利用している。このようなカップリング剤においては、図11で示すように、分子間の立体障害のため、分子間での3次元重合は起こりにくく、膜の密度は一般の重合性ポリマー
20 に比べて低い。シランカップリング剤61は基材表面の水酸基と脱水反応62を起こしてシロキサン結合を形成したり、水素結合により固定される。従って、図12Aで示すように、基材表面の水酸基密度が高い基材71ほど、基材近傍の膜（基材に結合したシランカップリング剤の膜）72の密度は高くなる。ここで、図12Bで示すように、下層膜73が酸化チタン、
25 チタン、ジルコニアなどの場合、これら表面の水酸基密度が小さいので、下層膜に接触している撥水膜（基材に結合したシランカップリング剤の

膜) 74の密度は低い。図 1 3は、水酸基密度が小さい下層膜83に形成された撥水膜82, 81がアルカリ性成分に曝されたときの模式図を示している。下層膜83近傍には水素結合やシロキサン結合を介して固定しているシランカップリング分子(下層膜近傍の撥水膜) 82と、それより離れた箇所には密度の低い撥水膜(下層膜から離れた部分の撥水膜) 81が形成されている。いま、この膜にアルカリ性のインクが接触すると、アルカリ性成分である水酸イオン(OH^-) 84が膜81を通過して下層膜83へと向かう。下層膜近傍の撥水膜82の密度が小さい場合、イオン85は膜82と下層膜83界面に入り込み、そこに存在する水素結合やシロキサン結合を破壊する。結局、下層膜がいくらアルカリ溶液に対して耐久性があっても、その表面の水酸基密度が低いと、撥水膜の耐アルカリ性は低くなってしま

また、耐アルカリ性を向上するためには、アルカリ溶液に対して耐久性がある酸化チタンや酸化ジルコニウム等の金属酸化物にフルオロアルキル鎖を有する分子を混入する前記第5番目の例が有用である。しかし、これら金属酸化物はチタンアルコキシドやジルコニウムアルコキシドを加水分解・脱水重合して形成する必要がある、これらのアルコキシドは反応性が高く通常の大気中で即座に加水分解が進むため、撥水膜塗布用コート液は大変扱いにくいという問題があった。このため、大気中で安定なシリコンアルコキシドが広く用いられてきた。しかし、シリコンアルコキシドから形成される酸化珪素はアルカリ溶液中では溶解してしまう。そのため、シリコンアルコキシドを用いた撥水膜はアルカリ溶液に対して耐久性が低いという問題があった。

発明の開示

本発明は、前記従来の問題を解決し、耐アルカリ性の撥水膜およびその製造方法を提供することを目的とする。さらにこの撥水膜を応用し、

アルカリ性のインクに長時間接触しても破壊されない撥水膜を有するインクジェットノズルを構成部品とするインクジェットヘッドとインクジェット式装置を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明の第1番目の撥水膜は、固体基材上に
5 形成された撥水膜であって、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を有し、中間部に炭化水素鎖を含む分子（A）と、一方の末端にフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）を有する分子（B）とを含み、かつ少なくとも前記分子（A）と前記分子（B）でポリマー膜を形成していることを特徴とする。
10

本発明の第2番目の撥水膜は、固体基材上に形成された撥水膜であって、前記撥水膜が2層の薄膜から構成され、前記基材と接する第1層目の膜がシリコン酸化物とチタン酸化物の混合体からなり、前記シリコンの割合がモル換算でチタンの10%以上30%以下の範囲であり、前記第1層
15 目の膜上に形成する第2層目の膜がフッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤の加水分解物および脱水重合反応物から選ばれる少なくとも一つのポリマー膜であることを特徴とする。

次に本発明の第1番目の撥水膜の製造方法は、固体基材上への撥水膜の製造方法であって、両末端に反応性官能基を有し中間部に炭化水素鎖
20 を含むシランカップリング剤（A）と、一方の末端がフッ化炭素鎖で他方の末端に反応性官能基を有するシランカップリング剤（B）と、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製したコート液を前記基材に塗布し、前記基材を加熱することにより、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）でポリマー膜を形成させるこ
25 とを特徴とする。

本発明の第2番目の撥水膜の製造方法は、固体基材上への撥水膜の製

造方法であって、

チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第1コート液を前記基材に塗布後300℃以上で焼成し、

- 5 フッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第2コート液を前記基材に塗布後前記基材を焼成し、

前記第1コート液において、前記シリコンアルコキシドの割合がモル換算でチタンアルコキシドの10%以上30%以下の範囲であることを特徴と

- 10 する。

次に、本発明のインクジェットノズルは、インクを吐出するノズル孔を有する基材と、前記基材のインクを吐出する側に撥水膜が形成され、前記撥水膜が、本発明第1～2番目のいずれかに記載の撥水膜であることを特徴とする。

- 15 次に本発明のインクジェット式記録装置は、前記のいずれかに記載のインクジェットヘッドと、相対的に記録媒体を移動させる移動手段とを備えたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態1における撥水膜の構造模式図。

- 20 図2は本発明の実施の形態4における固体基材に形成された撥水膜がアルカリ性分に曝されたときの様子を示した模式図。

図3は本発明の実施の形態5における高密度重合膜が形成される過程を示した模式図。

- 25 図4は本発明の実施の形態5における直鎖状分子を含む液体に曝された基材表面の状態を示す模式図。

図5Aはフルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤を含むコ

ート液を基材に曝した場合のコート液を基材に曝した直後を示す模式図、
図 5 B はフルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤が基材表面
に吸着する状態を示す模式図、C は基材表面がコート液を弾いた状態を
示す模式図。

5 図 6 は本発明の実施の形態 9 におけるノズルとその近傍の断面図。

図 7 は本発明の実施の形態 11 におけるインクジェット式記録装置の
斜視図。

図 8 A は従来例のノズル孔とその近傍の断面図、図 8 B は同インク室
が高圧になってインクが孔から吐出される様子を示した模式断面図。

10 図 9 A は従来例のノズル孔にインクが残存している状態を示した模式
断面図、図 9 B は同ノズル孔にインクが残存した状態でインクを吐出場
合を示した模式断面図。

図 10 A は従来例の撥水膜の膜厚が小さい場合のノズル板とその近傍
の断面図、図 10 B は同撥水膜の膜厚が大きい場合のノズル板とその近
傍の断面図。
15

図 11 は従来例の片末端にのみ反応基を有するシランカップリング剤
の重合の様子を示した模式図。

図 12 A は従来例の表面水酸基密度の高い基材に結合したシランカッ
プリング剤の構造模式図、図 12 B は同表面水酸基密度の低い基材に結
合したシランカップリング剤の構造模式図。
20

図 13 は従来例の水酸基密度の低い下層膜に形成された撥水膜がアル
カリ成分に曝された時の様子を示した模式図。

発明を実施するための最良の形態

本発明の撥水膜においては、前記固体基材と撥水膜との間に、さらに、
25 両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し中間部
にフッ化炭素鎖を含む分子から構成される第 1 下層ポリマー膜を形成し

てもよい。

また、前記固体基材と第1下層ポリマー膜との間に、さらに、シリコンの酸化物とチタンの酸化物の混合物からなる第2下層酸化膜を形成してもよい。

- 5 また、前記撥水膜最表面近傍における分子（B）の濃度が、前記撥水膜内部における前記分子（B）の濃度よりも高いことが好ましい。

また、本発明の撥水膜においては、前記分子（A）と前記分子（B）の割合が、モル比で分子（B）／分子（A）＝0.001～0.2であることが好ましい。

- 10 また、本発明の撥水膜においては、前記分子（A）が直鎖炭化水素鎖を含んでいてもよい。また、本発明の撥水膜においては、前記分子（A）がベンゼン環を含んでいてもよい。

次に本発明方法においては、前記固体基材と撥水膜との間に、さらに、両末端に反応性官能基を有し中間部にフッ化炭素鎖を含むシランカップ

15 リング剤と、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第1下層コート液を前記基材に塗布してポリマー膜を形成してもよい。

前記第1下層コート液を固体基材に塗布後100℃以上300℃以下で加熱し、その後、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）を含むコート液を塗布することが好ましい。

- 20 前記固体基材と第1下層ポリマー膜との間に、さらに、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第2下層コート液を前記基材に塗布後焼成し、シリコンの酸化物とチタンの酸化物の混合物からなる酸化膜を形成してもよい。

- 25 また、本発明方法においては、シランカップリング剤の反応性官能基がアルコキシシリル基であることが好ましい。

また、本発明方法において、分子（A）が炭化水素鎖を含む場合には、

直鎖炭化水素鎖を構成する炭素数が1以上10以下であることが好ましい。本発明方法において、分子(A)がベンゼン環を含み、モル比で、水/分子(A)=20~150の範囲であることが望ましい。本発明方法において、モル比で、分子(B)/分子(A)=0.001~0.2であることが望ましい。

- 5 本発明方法において、シランカップリング剤(B)を含むコート液の有機溶媒が、フッ化炭素を有するアルコールを含むことが望ましい。

また、本発明方法において、基材にコート液を塗布する雰囲気の水露点、前記雰囲気の温度よりも5℃以上低いことが望ましい。

- また、本発明方法において、前記分子(A)が直鎖炭化水素鎖を含む
10 場合には、直鎖炭化水素鎖を構成する炭素数が1以上10以下であることが好ましい。

- また、本発明方法においては、前記基材表面への塗布方法が、浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法、布による塗布、スピコート法、ローラ塗布法、ナイフコート塗布法及びフィルムコート塗布法から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。
15

- 本発明者らは、アルカリ溶液が撥水膜に及ぼす影響とそのメカニズムなどについて様々な解析と実験をした結果、耐アルカリ性の高い撥水膜を、シランカップリング剤を用いて実現する方法を見いだした。さらに、この撥水膜を応用したインクジェットヘッドとインクジェット式記録装置を実現することが可能となった。
20

以下、本発明の理解を容易にするため、本発明の実施の形態例について説明するが、本発明は、この実施の形態例に挙げられたもののみに限定されるものではない。

(実施の形態1)

- 25 本発明の1番目の実施形態は、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合(-Si-O-)を有し中間部に炭化水素鎖(-(CH₂)_n-; nは自然

数)を含む分子(A)と、一方の末端にフッ化炭素鎖 $(-(CF_2)_n-; n$ は自然数)を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 $(-Si-O-)$ を有する分子(B)とを含み、かつ前記分子(A)と前記分子(B)でポリマーを形成する。分子(B)のフッ化炭素鎖は無極性分子であるため膜に撥水性を付与する。そして、分子(A)は分子両末端のシロキサン結合により高密度の重合膜を形成し、この重合膜内に分子(B)がシロキサン結合を介して結合する。

分子(A)の一例としては、 $-OSi(R^1R^2)(CH_2)_nSi(R^1R^2)O-$ (R^1, R^2 はメチル基、エチル基、メトキシ基 $(-OCH_3)$ 、エトキシ基 $(-OC_2H_5)$ 、水酸基 $(-OH)$ 、またはシロキサン結合の構成要素である酸素、 n は1~10の自然数)がある。分子(B)としては、 $CF_3(CF_2)_nC_2H_4Si(R^1R^2)O-$ (R^1, R^2 はメチル基、エチル基、メトキシ基 $(-OCH_3)$ 、エトキシ基 $(-OC_2H_5)$ 、水酸基 $(-OH)$ 、またはシロキサン結合の構成要素である酸素、 n は1~12の自然数)がある。ここで、膜に高い撥水性を付与するためには、分子(B)において、 $n=6\sim10$ が好ましい。

図1に、本発明の一例である撥水膜1の構造模式図を示す。この例では、分子(A)は、 $(-O-)_3Si(CH_2)_6Si(-O-)_3$ 、分子(B)は、 $CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(-O-)_3$ である。この構造では、撥水膜表面近傍の分子(B)の濃度が高い。このため、分子(B)の分子(A)に対する割合が低くても高撥水性の膜が得られる。分子(B)の割合が低いほど撥水膜の膜密度は向上する傾向にある。従って、本発明の撥水膜は耐摩耗性に優れる。図1において、基材2としては、金属、セラミックスなどを使用できる。

この膜内にはシロキサン結合 $(-Si-O-)$ が存在する。一般にシロキサン結合はアルカリ溶液中では加水分解して切断される。しかし、本発明の撥水膜の構造においては、シロキサン結合の近傍には撥水性の炭化水

素鎖やフッ化炭素鎖が存在し、この分子鎖が膜内にアルカリ溶液が侵入することを防ぐことを本発明者らは見出した。この結果、撥水膜はアルカリ中でも破壊されないことを本発明者らは見出した。

分子（A）の直鎖炭化水素鎖を構成する炭素の数が大きいほど、シロキサン結合へのアルカリ成分の進入を防ぐが、逆に、膜の密度が低下して耐摩耗性が低下する。本発明者らは、分子（A）の直鎖炭化水素鎖を構成する炭素の数が1～10の場合、耐アルカリ性と耐摩耗性に優れた膜が実現できることを見出した。

また、分子（B）の割合が大きいほど膜の撥水性は向上するが、その耐摩耗性は低下する。逆に、分子（B）の割合が低いと耐摩耗性は向上するが、撥水性は低下する。本発明者らは、モル比で分子（B）／分子（A）＝0.001～0.2であるとき、撥水性と耐摩耗性がともに優れた膜が実現できることを見出した。

また、分子（A）にベンゼン環がある場合、ベンゼン環は耐熱性が高いので、撥水膜の耐熱性は向上する。すなわち、分子（A）の中間部が直鎖炭化水素鎖のみの場合、撥水コート膜は250℃程度の耐熱性しかないが、ベンゼン環を含む撥水コート膜は300℃以上の耐熱性がある。さらに、ベンゼン環を含む分子はこれを含まないものに比べて堅いため（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上する。

ベンゼン環を有する分子（A）としては、
$$-\text{OSi}(\text{R}^1\text{R}^2)(\text{CH}_2)_t\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_u\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)\text{O}-$$

（ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はメチル基、エチル基、メトキシ基（ $-\text{OCH}_3$ ）、エトキシ基（ $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、またはシロキサン結合の構成要素である酸素、 t, u は1～10の自然数）がある。ここで、作製した膜の耐熱性を向上するためにはできるだけ直鎖炭化水素鎖が短い方が良く、 t と u は1～3が好ましい。

(実施の形態 2)

本発明の 2 番目の実施形態は、2 層の薄膜から構成されている。すなわち、第 1 層目の膜が両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 (-Si-O-) を有し中間部にフッ化炭素鎖を含む分子から構成されるポリマーであり、前記第 1 層目膜上に形成される第 2 層目の膜が両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 (-Si-O-) を有し中間部に炭化水素鎖を含む分子 (A) と、一方の末端がフッ化炭素鎖を有し他方の末端が少なくとも一つ以上のシロキサン結合 (-Si-O-) を有する分子 (B) とを含み、かつ前記分子 (A) と前記分子 (B) でポリマーを形成することを特徴とする。ここで、2 層目の膜の構造は、1 番目の発明の形態で用いる膜と基本的に同じである。

中間部にフッ化炭素鎖と有する分子としては、
$$-\text{OSi}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)\text{O}-$$
 ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はメチル基、エチル基、メトキシ基 (-OCH₃)、エトキシ基 (-OC₂H₅)、水酸基 (-OH)、またはシロキサン結合の構成要素である酸素、 n は 1~12 の自然数) がある。この分子から構成される第 1 層目のポリマー内にはシロキサン結合を含むが、この結合近傍の撥水性のフッ化炭素鎖がアルカリ溶液の膜内への進入を防ぐため、シロキサン結合がアルカリ溶液で破壊されることはなく、その結果この重合膜はアルカリ溶液に対して耐久性を有する。また、中間部にフルオロアルキル鎖を有する分子は中間部に炭化水素鎖を有する分子に比べて堅いため (分子構造の取りうる自由度が少ない)、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上し、基材との結合力も強くなる。

本発明者は、この第 1 層目の膜が、基材と第 2 層目の膜間の密着層になることを見出した。特に、白金や雲母等のように表面水酸基密度が少ない基材の場合、第 2 層目の膜を直接形成してもその膜の密着性は低い

が、密着層をもうけることにより撥水膜の密着性が向上することを見出した。

(実施の形態 3)

本発明の 3 番目の実施形態は、3 層の薄膜から構成されていることを
5 特徴とする。すなわち、基材と接する第 1 層目の膜がシリコンの酸化物
とチタンの酸化物の混合物からなり、前記第 1 層目膜の上に形成される
第 2 層目が両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を
有し中間部にフッ化炭素鎖を含む分子から構成されるポリマーであり、
第 2 層目膜上に形成される第 3 層目膜が両末端に少なくとも一つ以上の
10 シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し中間部に炭化水素鎖を含む分子 (A)
と、一方の末端がフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上
のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有する分子 (B) とを含み、かつ前記分
子 (A) と前記分子 (B) でポリマーを形成する。

ここで、第 2 層目と第 3 層目の膜構造は発明の形態その 2 で示したも
15 のと基本的に同じである。

シリコン酸化物とチタン酸化物は第 2 層目や 3 層目の重合膜に比べると
硬度が大きくしかも基材との密着性がよい。本発明者らは、チタンの
酸化膜は膜に耐アルカリ性を付与し、シリコンの酸化膜は基材及び第 2
層目の膜との密着性を向上させる役割を果たすことを見出した。そこで、
20 第 1 層目の膜をチタンとシリコンとの混合物にし、その上に第 2 層と第
3 層の膜を形成することにより、基材との密着性の高い耐アルカリ性撥
水膜が形成できることを本発明者らは見出した。

また、本発明の形態の撥水膜では、1 層目の膜が基材へのアルカリ溶
液の進入を完全に阻止するので、アルカリ耐久の低い基材上に形成する
25 ことにより基材の耐アルカリ性を向上することができる。

(実施の形態 4)

本発明の第4番目の実施形態は、2層の薄膜から構成されていることを特徴とする。すなわち、基材と接する第1層目の膜がシリコン酸化物とチタン酸化物の混合体からなり、前記シリコンの割合がモル換算でチタンの10%から30%であり、前記第1層目の膜上に形成する第2層目の膜
5 がフッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤の加水分解物および、または、脱水重合反応物から構成される。

シリコンの酸化膜単独の場合は、その表面には高密度のシラノール基 ($-\text{SiOH}$) が存在するため2層目の膜の付着密度は高いが、耐アルカリ性が無い。チタン酸化膜単独の場合は、その表面の水酸基密度はシリ
10 ン酸化膜に比べて低く膜の付着密度は低い、耐アルカリ性は向上する。本発明者らは、1層目の膜において、シリコン原子の割合がモル換算でチタン原子の10%から30%の範囲にある場合、2層目膜の付着密度を高く、さらに、耐アルカリ性も向上することを見出した。

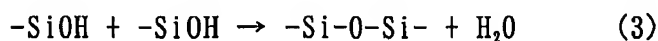
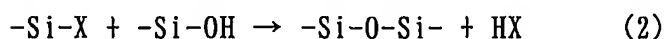
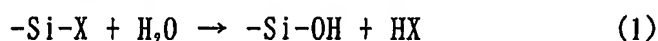
図2は本実施の形態で示す撥水膜の一例を示している。図2中、21は
15 第1層膜、22は第2層膜であり、23は第2層膜における第1層膜から離れた部分の撥水膜、24は第2層膜における第1層膜近傍の撥水膜を示している。この膜構造においては第1層目近傍の第2層膜からなる撥水膜24の密度は高いので、第2層目の膜における第1層膜から離れた部分の撥水膜23内を侵入してきたアルカリ成分26によって膜が第1層目から剥
20 離することはない。なお、図2中、25は撥水膜内に進入するアルカリ成分のイオンを表す。

(実施の形態5)

本発明の5番目の実施形態は固体基材上への撥水膜製造方法であって、両末端に反応性官能基を有し中間部に炭化水素鎖を含むシランカップ
25 ング剤(A)と、一方の末端がフッ化炭素鎖で他方の末端に反応性官能基を有するシランカップリング剤(B)と、有機溶剤、水、および酸性

触媒を混合してコート液を作製し、このコート液を前記基材に塗布し、前記基材を加熱することにより、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）でポリマーを形成させる。

- シランカップリング剤のカップリング部、 $-\text{Si}-\text{X}$ （Xはアルコキシル基、塩素、アシロキシ、または、アミン）は、有機溶剤、水、及び酸触媒の中では、化学式（1）～（3）の反応が起こる。



- （化1）の反応は加水分解によるシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）の生成であり、（化2）と（化3）は脱水重合反応によるシロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）の生成である。

- 所定量のシランカップリング剤、有機溶剤、水、酸触媒を混合すると、その直後から（化1）～（化3）の反応が起こる。従って、コート液中には、シランカップリング剤の加水分解物、脱水重合物、または、未反応の反応性官能基を有する分子が混在する。（化1）～（化3）の反応は早いので、コート液を作製後すぐにこのコート液を基材に塗布しても良いが、混合直後は化学反応熱によりコート液の温度が上昇し、塗布状態にばらつきが出る恐れがあるので、混合後1時間から2時間後に塗布することが望ましい。このコート液を基材に塗布すると基材には膜が形成される。塗布直後の膜内にはシランカップリング剤、溶媒、水、酸触媒が存在しているが、 100°C 以上で加熱すると溶媒、水、酸触媒が蒸発し、それに伴い、未反応の反応性官能基のシラノール化やシラノール基同士の脱水重合反応が進み、その結果、基材上には固体薄膜が形成される。
- 図3に示すように、シランカップリング剤（A）11は分子両末端に反応性官能基があるので、重合反応の起こる部分を矢印12で示すよう

に、脱水重合反応を起こし、高密度の3次元重合膜を形成する。このため、形成される膜は、シランカップリング剤(A)の3次元重合膜中にシランカップリング剤(B)がシロキサン結合を介して固定された構造となる。なお、膜中でシランカップリング剤(A)と(B)はシロキサン結合を介して結合して重合膜を形成しているが、膜中には未反応の反応性官能基やシラノール基(Si-OH)が残存する場合がある。焼成温度が高いほどこれらの残存基が少なくなる。また、基材表面に水酸基(-OH)がある場合、シランカップリング剤は水酸基と脱水反応してシロキサン結合を形成するか、または、水素結合するので、撥水膜は基材に強固に固定される。

なお、本発明においては、コート液塗布直後、シランカップリング剤(A)は3次元重合膜を形成する一方、シランカップリング剤(B)は熱拡散によって膜内を移動する。この移動は、膜中の液体成分が蒸発してある程度無くなった時点で終了する。この移動の結果、膜表面におけるシランカップリング剤(B)の密度が高くなる。すなわち、様々な表面エネルギーを有する物質の集合体では、表面エネルギーの値が違うものは相分離を起こし、より近いもの同士は集まる傾向にあることが知られている。シランカップリング剤(A)に含まれる炭化水素鎖と(B)に含まれるフッ化炭素鎖は反発するので膜中では相分離が起きやすい状態である。一方、コート液を基材上に塗布した直後、コート液表面は空気に接しており、この空気の表面エネルギーはどのような物質の表面エネルギーよりも小さい。シランカップリング剤(B)のフッ化炭素鎖はコート液中で一番表面エネルギーが低い。従って、コート液中のシランカップリング剤(B)は様々な方向に運動するが、コート液表面に達した時、この分子は、より表面エネルギーの低い空気に接した時点で固定される。その結果、シランカップリング剤(B)は膜表面付近に固定さ

- れ状態でシランカップリング剤 (A) と相分離を起こす。このことは、コート液中のシランカップリング剤 (B) の量をシランカップリング剤 (A) よりも少なくしても膜表面のフッ化炭素鎖の密度は高くなり、膜も撥水性となることを意味する。シランカップリング剤 (B) の割合が
- 5 少なくとも高撥水性の膜が得られることは、高耐摩耗性の膜を実現する上で重要である。なぜなら、シランカップリング剤 (B) は分子の片末端のみに反応性官能基を有するので3次元重合膜を形成しにくく、そのため、膜中のシランカップリング剤 (B) の割合が高くなると膜の密度は低下し、耐摩耗性が低下するからである。
- 10 シランカップリング剤 (A) としては、直鎖炭化水素の両末端にアルコキシル基がついた $X_s Q_{3-s} Si(CH_2)_n SiR_{3-m} X_m$ (Q, Rはメチル、またはエチル基、nは1~10の自然数、sとmは1~3の自然数。なお、S=1、m=1の場合、Q, Rはそれぞれ二個存在するが、それぞれの二個は異なる構造であってもよい) が好ましい。
- 15 また、シランカップリング剤 (A) がベンゼン環を含む場合、ベンゼン環は耐熱性が高いので撥水膜の耐熱性は向上する。さらに、ベンゼン環を含む分子はこれを含まないものに比べて堅いため(分子構造の取りうる自由度が少ない)、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上する。ベンゼン環を有するシランカップリング剤
- 20 (A) としては、 $X_s Q_{3-s} Si(CH_2)_t C_6H_4(CH_2)_u SiR_{3-m} X_m$ (Q, Rはメチル、またはエチル基、t, uは1~10の自然数、sとmは1~3の自然数。なお、S=1、m=1の場合、Q, Rはそれぞれ二個存在するが、それぞれの二個は異なる構造であってもよい) がある。ここで、作製した膜の耐熱性を向上するためにはできるだけ直鎖炭化水素鎖が短い方が良く、tとuは1~3が好まし
- 25 い。

ここで、シランカップリング剤 (A) の直鎖炭化水素鎖を構成する炭

素の数が大きいほど、シロキサン結合へのアルカリ成分の進入を防ぐが、逆に、膜の密度が低下して耐摩耗性が低下する。本発明者らは、分子(A)の直鎖炭化水素鎖を構成する炭素の数が1~10の場合、耐アルカリ性と耐摩耗性に優れた膜が実現できることを見出した。

- 5 また、シランカップリング剤(B)としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiR}_3\text{-mX}_m$
(Rはメチル、またはエチル基、nは1~12の自然数、mは1~3の自然数。
なお、m=1の場合、Rは二個存在するが、この二個はそれぞれ異なる構造
でもよい)がある。ここで、膜に高い撥水性を付与するためには、n=6
~10が好ましい。

- 10 ここで、シランカップリング剤(B)の割合が大きいほど膜の撥水性
は向上するが、その耐摩耗性は低下する。逆に、シランカップリング剤
(B)の割合が低いと耐摩耗性は向上するが、撥水性は低下する。本発
明者らは、モル比でシランカップリング剤(B)/シランカップリング
剤(A)=0.001~0.2であるとき、撥水性と耐摩耗性がともに優れた膜
15 が実現できることを見出した。

- コート液を基材に塗布して膜を形成するためにはコート液に流動性が
あることが望ましく、そのためには、コート液中のシランカップリング
剤の一部のみが重合していることが望ましい。なぜなら、すべてのカッ
プリング剤が重合してしまうと、コート液はゲル化(溶液を含む固体状
20 の形態。寒天や豆腐などがその例)して流動性を失い、基材上に塗布す
ることが不可能になるからである。シランカップリング剤のXが塩素の
場合、カップリング部の反応性があまりにも高いので、水分量を厳密に
コントロールしないとゲル化が起きやすい。これに対して、Xがアルコ
キシル基の場合は、水と酸の存在下でゆっくりと加水分解と脱水重合反
25 応が進むので、コート液は基材に容易に塗布することが可能となる。

1分子当たり α 個のシランカップリング部を有するシランカップリン

グ剤が完全に加水分解と脱水重合反応をして3次元ポリマーをつくるためには、理論的には、(化1)～(化3)から、シランカップリング剤1分子に対して $\alpha/2$ 個の水分子が必要である。しかし、実際は、理論的に必要な水の量が存在しても、シランカップリン部は完全には反応しないし、また、シランカップリング剤の種類によっても反応の進み具合が異なる。これは、(化1)～(化3)の反応速度がシランカップリング剤分子の立体構造、シランカップリング部付近の官能基の種類、触媒の種類等の条件により異なるからである。しかし、一般に、水分子の量が多いほど反応は進みやすくなる傾向にある。また、水分量を増やしすぎると、シランカップリング剤は重合が進み過ぎてコート液に溶解しなくなり、コート液は白濁する傾向にある。白濁したコート液を基材に塗布しても均一な膜は得られない。本発明者らは、シランカップリング剤(A)がベンゼン環を有するとき、モル比で、水/分子(A)=20～150の条件であれば、コート液は白濁しない範囲でシランカップリング剤が充分反応し、3次元重合が十分進んだ耐摩耗性に優れた膜が形成できることを見出した。

コート液を基材に塗布して均一な膜を形成するためには、コート液が基材によく濡れることが必要である。ところで、一方の端がフルオロアルキル鎖、他方の端が親水基である直鎖状分子が溶解した溶液を基材に曝すと、直鎖分子は、親水基側が基材側にフルオロアルキル鎖側が基材と反対側に向けて基材に吸着する。この結果、基材の表面は撥水性となる。コート液のシランカップリング剤(B)の一部は加水分解して親水性のシラノール基を有するため、コート液を基材に塗布すると基材最表面にはシランカップリング剤が吸着する(図4)。図4において、91は直鎖状分子を溶解する液体、92は液体中の直鎖状分子、93は基材表面に吸着した直鎖状分子、94は基材、95は直鎖状分子の撥水部分、96は直鎖

状分子の親水部分である。このため、基材の表面は撥水性となり、コート液を弾いてしまい（図 5 A - C）、基材にコート液が均一に塗布することができない。本発明者らは、フルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤を含むコート液でも、フッ化炭素を含むアルコールを混合
5 することによりコート液の表面張力が低下し、基材への濡れ性が飛躍的に向上することを見出した。図 5 A - C において、121 はコート液、122 は基材、123 は撥水性になった表面、124 は基材に濡れにくくなり基材表面で弾かれた状態のコート液を示している。

また、本発明者らは、コート液を基材に塗布して薄膜が形成する過程
10 を詳しく検討した結果、基材にコート液を塗布する雰囲気露点の露点が前記雰囲気温度よりも 5℃ 以上低い場合に、基材には均一な膜を作製できることを見出した。この理由を以下に述べる。すなわち、基材にコート液が塗布された後、コート液中の有機溶剤は蒸発し、この蒸発熱により基材の温度は下がる。そのため、基材の表面温度は基材が曝されている
15 雰囲気よりも低くなる。基材の表面温度と雰囲気温度差が大きくなると、雰囲気中に含まれている水蒸気が基材表面に露結する。これは、夏の暑い日にコップに冷たいジュースを入れると、コップの外側に水滴が付着するのと同じ原理である。基材に水分が露結すると、コート液の表面張力が増大してコート液の基材に対する濡れ性が悪くなる。その結果、
20 均一な膜が形成できにくくなる。本発明者らは様々な実験を繰り返した結果、雰囲気露点の露点が雰囲気温度よりも 5℃ 以上低い場合には基材表面が露結しないことを見出した。

（実施の形態 6）

本発明の 6 番目の実施形態は固体基材上への撥水膜製造方法であって、
25 両末端に反応性官能基を有し中間部にフッ化炭素鎖を含むシランカップリング剤と、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第 1 コ

ート液を前記基材に塗布する工程、両末端に反応性官能基を有し中間部に炭化水素鎖を含むシランカップリング剤（A）と、一方の末端がフッ化炭素鎖で他方の末端に反応性官能基を有するシランカップリング剤（B）と、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第2コート液を前記基材に塗布し、前記基材を加熱することにより、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）でポリマーを形成させる工程からなる。

第1コート液中のシランカップリング剤としては、例えば
 $X_3Q_{3-n}SiC_2H_4(CF_2)_nC_2H_4SiR_{3-m}X_m$ （Xはアルコキシ基、Q、Rはメチル、またはエチル基、nは1～10の自然数、Sとmは1～3の自然数。なお、S=1、m=1の場合、Q、Rはそれぞれ二個存在するが、それぞれの2個は異なる構造であってもよい）がある。一般に、化合物中のフッ素原子は電気陰性度高く隣の原子の電子を引き寄せる性質がある。本発明のシランカップリング剤においても、フッ素原子は隣の原子から電子を引き寄せ、その結果シリコンの電子が不足状態となる。その結果、シリコンとXの結合はイオン結合性となり、加水分解が進みやすくなっている。従って、フッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤の反応性は炭化水素鎖のみからなるシランカップリング剤よりも高く、加水分解・重合反応も良く進み、膜の重合度が増大して膜が強固となる。さらに、基材に水酸基がある場合は、基材とシロキサン結合を作りやすく膜も基材に強固に固定される。さらに、フッ化炭素鎖は堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、そのためこのシランカップリング剤は密にパッキングするので膜が強固になる。

第2層目のコート液は実施の形態5で示したコート液と同一である。
第1コート液を基材に塗布した直後はシランカップリング剤中には加水分解した状態のシラノール基が多数存在する。そのため、これに第2コ

ート液を塗布した後焼成すると、第2コート液中のシランカップリング剤は第1コート液中のシランカップリング剤とシロキサン結合を形成し、この二つの膜は強固に結びつく。これらの結果、第1層目の膜が第2層目と基材間の密着層として働き、撥水膜は基材に強固に結合することを
5 発明者らは見出した。

ここで、第1コート液と第2コート液を連続塗布した場合、最後の焼成温度は第2層目膜の耐熱温度よりも高くできない。なぜなら、炭化水素鎖を有する2層目の膜の耐熱性は第1層目の膜よりも低いからである。そこで、第1コート液を固体基材に塗布後100℃以上300℃以下で加熱し
10 た後、第2コート液を前記基材に塗布することにより、少なくとも第1層目の膜の密度や基材との密着性を向上することが可能となる。この場合でも、焼成後の1層目の膜表面には多数のシラノール基が存在しているため、1層目の膜と2層目の膜の密着性は高い。

本実施の形態は、白金や雲母基材のように表面水酸基密度が低い基材
15 に密着性の高い撥水膜を形成する場合に特に有効である。

(実施の形態7)

本発明の7番目の実施形態は、固体基材上への撥水膜製造方法であって、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸触媒を混合して作製した第1コート液を前記基材に塗布後焼成する
20 工程、両末端に反応性官能基を有し中間部にフッ化炭素鎖を含むシランカップリング剤と、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第2コート液を前記基材に塗布する工程、両末端に反応性官能基を有し中間部に炭化水素鎖を含むシランカップリング剤(A)と、一方の末端がフッ化炭素鎖で他方の末端に反応性官能基を有するシランカップリン
25 グ剤(B)と、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第3コート液を前記基材に塗布し、前記基材を加熱することにより、前記シ

ランカップリング剤 (A) と前記シランカップリング剤 (B) でポリマーを形成させる工程からなる。

チタンアルコキシドとしては、チタニウムテトラエトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、チタニウムテトラノルマルプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_3)_4$)、チタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OCHCH}_3\text{CH}_3)_4$)、チタニウムテトラノルマルブトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{CH}_3)_4$) などがある。また、シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) などがある。なお、チタンアルコキシドは一般に反応性が高く、少量の水分で加水分解・脱水重合が起きてコート液は不安定となるために、コート液にはチタンアルコキシドの反応抑制するために阻害剤を入れる。阻害剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどの β -ジケトン類やアミンなどがある。第1のコート液を基材に塗布した後に焼成すると、酸化チタン (TiO_x ; $0 < x \leq 2$) と酸化シリコン (SiO_y ; $0 < y \leq 2$) の混合膜が形成される。その後、この膜に実施の形態6と同様に第2、第3のコート液を塗布することにより耐アルカリ性の撥水膜が形成できる。

ここで第1層目の膜内の酸化チタンは耐アルカリ性を付与する。また、酸化シリコンはシラノール基を有し、このシラノール基による水素結合やシロキサン結合によって第2層目の膜が第1層目の膜との結合を強くする。本発明者らのこれまでの検討結果から、第1層目に酸化シリコンが全く含まれていない場合、アルカリ溶液に撥水性膜を長時間浸漬すると第2層目が第一層目から剥離する場合があることが判明した。また、表面の酸化膜や活性水素の少ない白金や雲母などの基材に密着性良く撥水膜を形成したい場合、この第一層目の膜が有用であることを本発明者らは見出した。

第1層目の焼成温度が高い方が膜と基材との密着性が良く、耐アルカリ性の高い膜が形成できる。より好ましい温度は、300℃～500℃である。

本実施例は、耐アルカリ性の低いガラスや陶磁器などに撥水膜を形成する場合特に有効である。

5 (実施の形態8)

本発明の8番目の実施形態は、固体基材上への撥水膜製造方法であって、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸触媒を混合して作製した第1コート液を塗布後300℃以上で焼成する工程、フッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤、有機溶剤、水、
10 および酸性触媒を混合して作製した第2コート液を塗布する工程、前記基材を100℃以上で加熱する工程からなり、前記第1コート液において前記シリコンアルコキシドの割合がモル換算でチタンアルコキシドの10%から30%である。

実施の形態7と同様に、チタンアルコキシドとしては、チタニウムテトラエトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、チタニウムテトラノルマルプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{CH}_3)_4$)、チタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、チタニウムテトラノルマルブトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{CH}_3)_4$)、などがある。また、シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) などがある。なお、
15 チタンアルコキシドは一般に反応性が高く、少量の水分で加水分解・脱水重合が起きてコート液は不安定となるために、コート液にはチタンアルコキシドの反応抑制するために阻害剤を入れる。阻害剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどのβ-ジケトン類やアミンなどがある。第1のコート液を基材に塗布した後に焼成すると、酸化チタン
20 (TiO_x ; $0 < x \leq 2$) と酸化シリコン (SiO_y ; $0 < y \leq 2$) の混合膜が形成される。また、発明の形態5と同様に、フッ化炭素鎖を有するシランカッ

プリング剤としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{SiR}_{3-m}\text{X}_m$ (Rはメチル、またはエチル基、 n は1~12の自然数、 m は1~3の自然数。なお、 $m=1$ の場合、Rは二個存在するが、この二個はそれぞれ異なる構造であってもよい)がある。
ここで、膜に高い撥水性を付与するためには、 $n=6\sim 10$ が好ましい。また、コート液の反応をうまく制御するためには、Xはアルコキシ基が望ましい。さらに、より高密度な膜を形成するためには、 m は3が望ましい。

フッ化直鎖分子の片末端にのみにアルコキシシリル基が結合したシランカップリング剤においては、3次元重合した膜はできにくく、その膜密度は実施の形態1の膜に比べて低く、アルカリ溶液も膜内部を浸透しやすい。ただし、1層目のチタンとシリコン酸化膜において、シリコン原子の比がモル換算でチタン原子の20~30%であるとき、2層目のシランカップリング剤が高密度に付着するだけの十分な水酸基が存在し、しかも、アルカリ溶液に対して強いことを本発明者らは見出した。

第1層目の焼成温度が高い方が膜と基材との密着性が良く、耐アルカリ性の高い膜が形成できる。より好ましい温度は、300℃~500℃である。

(実施の形態9)

本発明の9番目の実施形態は、インクジェットノズルであって、図6で示すように、インクを吐出するノズル孔34を有するノズル板33と、前記板のインクを吐出する側に撥水膜39が形成されたインクジェットノズル30を構成部品として有し、前記撥水膜は実施の形態1~4で説明した撥水膜を用いている。

(実施の形態10)

本発明の10番目の実施形態は、インクジェットノズルの製造方法であって、ノズル板に、発明実施の形態5~8番目の方法を用いて撥水膜を形成する。

(実施の形態 11)

本発明の 11 番目の実施形態は、インクジェット式記録装置である。

図 7 は本発明のインクジェットヘッドを有するインクジェット式記録装置の全体概略構成を示す。同図のインクジェット式記録装置 140 は、

- 5 圧電素子の圧電効果を利用して記録を行う本発明のインクジェットヘッド 141 を備え、このインクジェットヘッド 141 から吐出したインク滴を紙等の記録媒体 142 に着弾させて、記録媒体 142 に記録を行う。前記インクジェットヘッド 141 は、主走査方向 X に配置したキャリッジ軸 143 に設けられたキャリッジ 144 に搭載されていて、キャリッジ 144 がキャリッジ軸 143 に沿って往復動するのに応じて、主走査方向 X に往復動する。更に、インクジェット式記録装置 140 は、前記記録媒体 142 をインクジェットヘッド 141 の幅方向（即ち、主走査方向 X）と略垂直方向の副走査方向 Y に、相対的に移動させる複数のローラ（移動手段） 145 を備える。

- 15 以下に本発明の具体的な実施例を説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

基材には、大きさ 5cm×5cm、厚み 0.2mm のステンレス基材（SUS304）を用いた。以下に示す組成の化学物質を混合してコート液を作製した。

- 20 (1) エタノール : 60ml
(2) 1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 4ml
(3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 1ml
25 (4) 水 : 1ml
(5) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

これらの混合液をスピンコート法により基材に塗布した。スピンコート
の条件は800rpmで20秒とした。その後、基材を室温で1時間乾燥した
後、200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は
24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。

- 5 なお、参照のため、従来から用いられている方法を用いて撥水コート
膜を作製した。

(a)比較例1（従来例その1）

- パーフルオロオクタンに（2-パーフルオロオクチル）エチルトリクロ
ロシラン（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ ）を1vol%溶解した反応溶液を400ml作製し
10 て500mlのピーカに入れた。また、500mlピーカ3個を用意し、それぞ
れのピーカに約400mlパーフルオロオクタンを入れた。

- 次に、基材を反応溶液の入ったピーカに2時間浸漬した。その後、基
材を取り出し、パーフルオロオクタンの入っているピーカ中で洗浄した。
この洗浄は3個のピーカを順番に使って行った。この結果、基材にはフ
15 ルオロアルキルトリクロロシランの単分子膜が形成された。以上の操作
はすべて乾燥窒素雰囲気下で満たされたグローブボックス中で行った。

(b)比較例2（従来例その2）

以下に示す組成の化学物質を混合してコート液を作製した。

- (1) エタノール100ml
20 (2) テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）：25ml
 (3) （2-パーフルオロオクチル）エチルトリメトキシシラン
 （ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）：4ml
 (4) 水：7ml
 (5) 塩酸（36vol%）：0.4ml

- 25 このコート液を基材に、3000 rpm、20秒の条件でスピンコートした。
その後、基材を300℃で30分焼成した。

撥水膜の評価は以下の3項目について行った。

撥水性の評価

(1) 撥水膜の純水に対する静的接触角を測定した。

- (2) 耐アルカリ特性：pH=8.0の緩衝溶液に撥水膜を塗布した基材を浸漬し、80℃で100時間放置する。その後、基材を取りだして、純水に対する静的接触角を測定した。なお、緩衝溶液は、以下のA,B液をpH=8.0になるように適量混合して作製した。

A液：0.2Mホウ酸、0.2M塩化カリウム

B液：0.2M炭酸ナトリウム

10 (3) 耐摩耗性の評価

水で濡れた布巾（綿100%）を撥水膜に $2 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ （約0.2kg・重/cm²）の荷重で押しつけて、1000往復擦った。擦った後の撥水膜の純水に対する静的接触角を測定した。

- 本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。表1に示すように、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

(実施例2)

- 基材には、大きさ5cm×5cm、厚み0.2mmのステンレス基材（SUS304）を用いた。以下に示す組成の化学物質をそれぞれ混合して第1、第2コート液を作製した

第1コート液

- (1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液（体積比=8:2）：60ml
- (2) 1,6-ビス（トリメトキシシリルエチル）パーフルオロヘキサン
25 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ ：6ml
- (3) 水：1ml

(4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

第2コート液

(1) エタノールと2,2,2,-トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比=8:2) : 60ml

5 1,6-ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 4ml

(2) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 1ml

(3) 水 : 1ml

10 (4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

まず、第1のコート液を3000 rpm、20秒の条件で基材に塗布した後、続いて、第2コート液を800rpm、20秒塗布した。その後基材を室温で1時間乾燥後200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。

15 本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。なお、本実施の形態においては第一層目が撥水膜と基材との密着性を向上するため、耐摩耗性は実施の形態1に比べて良くなった。

20 (実施例3)

実施例2と同様の方法で撥水膜を形成した。ただし、第2コート液を塗布後基材を300℃で10分焼成した後に第2コート液を塗布した。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥
25 水膜が実現できた。

(実施例4)

基材には、大きさ5cm×5cm、厚み0.2mmのステンレス基材（SUS304）を用いた。

以下に示す組成の化学物質をそれぞれ混合して第1、第2、第3コート液を作製した。

5 第1コート液

（1）エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液（体積比=8:2）：50ml

（2）チタニウムテトライソプロポキシド：10ml

（3）テトラエトキシシラン：2ml

10 （4）アセチルアセトン：3ml

（5）塩酸（36vol%）：0.2ml

（6）水：2ml

第2コート液

15 （1）エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液（体積比=8:2）：60ml

（2）1,6-ビス（トリメトキシシリルエチル）パーフルオロヘキサン
（ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）：6ml

（3）水：1ml

（4）塩酸（36vol%）：0.1ml

20 第3コート液

（1）エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液（体積比=8:2）：60ml

1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン
（ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）：4ml

25 （2）（2-パーフルオロオクチル）エチルトリメトキシシラン
（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）：1ml

(3) 水 : 1 ml

(4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

まず、第1コート液を3000 rpm、20秒の条件でスピンコートした後、室温で1時間乾燥した後、450℃で5分焼成した。次に、基材が室温に戻った状態で、まず、第2コート液を3000rpm、20秒の条件で基材に塗布した後、続いて、第3コート液を800 rpm、20秒塗布した。その後基材を室温で1時間乾燥後200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。

10 本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。なお、本実施の形態においては、一層目と基材、および第二層目との密着性が優れているため、耐摩耗性も実施例1と2に比べて良くなった。

15 (実施例5)

実施例4と同様に撥水膜を形成した。ただし、第2コート液を塗布後、基材を300℃で10分焼成後、第3コート液を塗布した。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

(実施例6)

実施例4と同様に撥水膜を形成した。ただし、第3コート液の1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサンの代わりに1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)を用いた。

25 本実施例で作製した撥水膜評価結果を表1に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥

水膜が実現できた。

(実施例 7)

基材には、大きさ5cm×5cm、厚み0.2mmのステンレス基材 (SUS304) を用いた。以下に示したC-1、C-2液を調整した。

5 C-1液

(1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノールの混合溶液 (体積比で8:2) : 30ml

(2) 1,4-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 2ml、この化学物質を、以後、シラ

10 ンカップリング剤(A)と呼ぶ

(3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン

($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 0.2ml、この化学物質を、以後、シランカ
ップリング剤(B)と呼ぶ

C-2液

15 (1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノールの混合溶液 (体積比で8:2) : 19.5ml

(2) 純水 : 30ml

(3) 塩酸 (36vol%) : 0.5ml

C-1液を攪拌子で攪拌しながらC-2液を5ml少しずつ滴下した。滴下後
20 約1時間攪拌してコート液を作製した。このコート液においては、モル比で、純水/シランカップリング剤 (A) は約30、シランカップリング剤 (B) /シランカップリング剤 (A) は約0.1であった。これらの混合液をスピンコート法により基材に塗布した。スピンコートの条件は3000rpmで20秒とした。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、
25 相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。その後、基材を室温で1時間乾燥した後、200℃で30分焼成した。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 1 に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

5 なお、本実施例で用いた1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンはベンゼン環を含むので、実施例 1 で用いた1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上する。

10 表 1 の結果からは本実施例と実施例 1 との間の撥水膜で耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、耐摩耗試験において濡れ布巾の代わりに乾燥したティッシュペーパー（パルプ100%）を用いた場合、その特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例 1 で作製した膜を乾燥したティッシュペーパーで500回擦り、膜表面状態を
15 観測したところ、本実施の形態の膜表面は十数本の傷がつく程度であったが、実施例 1 の場合30本程度の傷がついた。水がない状態では、ティッシュペーパーのパルプが摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

（実施例 8）

20 実施例 2 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第 2 コート液は、実施例 7 のコート液を用いた。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 1 に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

25 なお、本実施例で用いた1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンはベンゼン環を含むので、実施例 2 で用いた1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が

向上する。

表 1 の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、耐摩耗試験において濡れ布巾の代わりに乾燥したティッシュペーパー（パルプ 100%）を用いた場合、その特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施
5 例で作製した撥水膜と実施例 2 で作製した膜を乾燥したティッシュペーパーで 500 回擦り、膜表面状態を観測した。本実施の形態の膜表面は十数本の傷がつく程度であったが、実施例 2 の場合 30 本程度の傷がついた。水がない状態では、ティッシュペーパーのパルプが摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差によって傷のつき方に差が現
10 れたものと推測できる。

（実施例 9）

実施例 4 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第 3 コート液は、実施例 7 のコート液を用いた。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 1 に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高
15 い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

なお、本実施例で用いた 1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンはベンゼン環を含むので、実施例 4 で用いた 1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が
20 向上する。

表 1 の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、耐摩耗試験において濡れ布巾の代わりに乾燥したティッシュペーパー（パルプ 100%）を用いた場合、その特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施
25 例で作製した撥水膜と実施例 4 で作製した膜を乾燥したティッシュペーパーで 500 回擦り、膜表面状態を観測した。本実施例の膜表面は十数本の傷がつく程度であったが、実施例 4 の場合 30 本程度の傷がついた。水

がない状態では、ティッシュペーパーのパルプが摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

(実施例 10)

- 5 実施例 4 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第 3 コート液は、実施例 7 のコート液を用いた。また、第 3 コート液塗布後の焼成温度は 300℃、15分とした。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 1 に示す。これにより、従来法で作製した撥水膜に比べて耐アルカリ性の高い、耐摩耗性の優れた撥水膜が実現できた。

- 10 なお、本実施例で用いた第 3 層目の撥水膜はベンゼン環を含み耐熱性が高いため、炭化水素鎖のみを含んだ例えば実施例 4 で作製した膜よりも高い温度で焼成することができた。一般に、焼成温度が高いほど、シランカップリング剤の脱水重合反応が進み密度の高い重合膜が軽視され、
15 その膜の硬度と基材との密着性も高くなる。従って、表 1 から分かるように、本実施例で作製した撥水膜は焼成温度が 200℃の他の撥水膜に比べて耐摩耗性が高かった。

- また、同様に、実施例 9 で作製した膜との耐摩耗性の違いを調べた。耐摩耗試験において濡れ布巾の代わりに乾燥したティッシュペーパー
20 (パルプ 100%) を用いた場合、その特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例 9 で作製した膜を乾燥したティッシュペーパーで 500 回擦り、膜表面状態を観測した。本実施例で作製した膜においては膜表面には傷が全く生じなかったが、実施例 9 の膜においては十数本の傷が生じた。これは、同じコート液を塗布したとしても、
25 焼成温度が高い本実施例の膜の方が、これより焼成温度の低い実施例 9 の膜よりも耐摩耗性が向上することを示す。

【表 1】

実施例、比較例で作製した撥水膜の評価結果

撥水膜の種類	水に対する静的接触角 (deg)		
	初期値	pH=8の溶液中で 70℃、100時間後	濡れ布巾での 摩耗試験後
実施例 1	101	100	92
実施例 2	101	100	95
実施例 3	101	100	98
実施例 4	101	101	100
実施例 5	101	101	100
実施例 6	101	100	100
実施例 7	101	100	100
実施例 8	101	100	100
実施例 9	101	100	100
実施例 10	101	100	101
比較例 1	110	15	109
比較例 2	104	5(膜が溶解した)	103

(実施例 11)

5 基材には、大きさ 3 cm× 3 cm、厚み 100 μ m のステンレス基材 (SUS304) を用いた。以下に示す組成の化学物質を混合してコート液を作製した。

- (1) エタノールと 2, 2, 2, -トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比 = 8:2) : 60ml
- (2) 1, 6-ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン
10 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 4ml
- (3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン
 $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 1ml
- (4) 水 : 1ml
- (5) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

15 これらの混合液をスピンコート法により基材に塗布した。スピンコートの条件は 800rpm で 20 秒とした。その後、基材を室温で 1 時間乾燥した

後、200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。その後、基材に放電加工により直径30 μ mのノズル用貫通孔を400個開けてインクジェットノズル（以下、ノズル板と記す）を作成し、これを用いて
5 印字用ヘッドを組み立ててインクジェットプリンタに組み込んだ。

ノズル板の評価は以下の4項目について行った。なお、評価に用いたインクはpH=9.0、表面張力35dyn/cmの黒色インクである。インクは、黒色染料、グリセリン、浸透剤、pH調整剤、水を所定の割合を混合して作製した。また、評価(A)～(C)は、ノズル孔の開いていない基材で評価した。
10

A. 撥水性の評価

撥水膜のインクに対する静的接触角と後退接触角を測定した。また、ノズル板に約30 μ lのインクをたらし、これを大きさ5mm×30mm、厚み1mmのポリブタジエンのゴムブレードで拭き取って、インクが残るかどう
15 うかを調べた。具体的には、ゴムブレードをノズル板面に対して垂直に配置し、長さ5mmの辺がノズル板に当たるようにし、一方向に動かし、インクを除去した。除去できたかどうかは目視で確認した。

B. 耐インク特性

ノズル板をインクに浸漬して70℃で500h放置後、取り出して純水で洗浄した後、インクに対する静的接触角と後退接触角を測定した。また、
20 (A)と同様にインクの拭き取り性も評価した。

C. 耐摩耗性特性

大きさ5mm×30mm、厚み1mmのポリブタジエンのゴムブレードをノズル板面に対して垂直に配置し、長さ5mmの辺がノズル板に当たるようにし、
25 約2mm程度ゴムブレードをノズル板方向に押し込んだ。そしてこの状態で、5mmの辺で5万回擦った。その後、ノズル板のインクに対する静的

接触角と後退接触角を測定した。

D. 印字特性評価

ノズル板をインクに浸漬して70℃で500h放置した後、このノズル板を用いて印字ヘッドを組み立ててプリンタに組み込み、印字を行った。印刷された画質は、未処理のノズル板を用いて印刷したものと比較した。
5 本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

(1) 結果(A)の評価：できるだけ鏡面に近く磨いたフッ素樹脂に対するインクの静的接触角は70deg、後退接触角は70degであった。従って、この値に近い撥水膜は、フッ素樹脂に匹敵する撥インク性を有するとい
10 える。また、静的接触角と後退接触角の値が近いほど、ゴムブレードでノズル表面を拭いたときに残存インクは除去されやすい。今回の結果からはフッ素樹脂に匹敵する撥インク性は得られていないが、インクは充分弾き、ゴムブレード拭きでも残存インクは完全に除去できた。従って、インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。

15 (2) 結果(B)の評価：試験後インクに対する接触角は低下したが、この静的接触角の値でも、インクは充分弾き、ゴムブレード拭きによって残存インクが完全に除去されることが確認できた。従って、インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。

(3) 結果(C)の評価：接触角の値はほとんど変化しなかったので、耐
20 摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。

(4) 結果(D)の評価：吐出特性は、試験前のノズル板と同様に良好であった。これより、インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実
25 現できた。なお、本実施の形態においてコート液の溶媒としてエタノールと2,2,2-トリフルオロエタノールの混合溶液を用いたが、この溶液は

- 基材に対する濡れ性が良く、均一な撥水膜を形成しやすい。また、炭化水素鎖を有するシランカップリング剤において、炭素鎖を構成する炭素数を6としたが、この値は、アルカリ成分を膜内に侵入することを防ぐのに十分であり、かつ、耐摩耗性に優れた高密度の膜を形成することのできるものである。

(実施例 1 2)

基材には、大きさ 3 cm× 3 cm、厚み 100 μ m のステンレス基材 (SUS304) を用いた。以下に示す組成の化学物質を混合して第 1、第 2 コート液を作製した。

10 1. 第 1 コート液

(1) エタノールと 2, 2, 2, -トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比 =8:2) : 60ml

(2) 1, 6-ビス (トリメトキシシリルエチル) パーフルオロヘキサン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 6ml

15 (3) 水 : 1ml

(4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

2. 第 2 コート液

(1) エタノールと 2, 2, 2, -トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比 =8:2) : 60ml

20 (2) 1, 6-ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 4ml

(3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 1ml

(4) 水 : 1ml

25 (5) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

これらの混合液をスピンコート法により基材に塗布した。まず、第 1

のコート液を3000rpm、20秒の条件で基材に塗布した後、続いて、第2コート液を800rpm、20秒塗布した。その後基材を室温で1時間乾燥後200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。本実施例で
5 作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。
2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。
- 10 3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。
4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実
15 現できた。

なお、第1層目の膜を構成するシランカップリング剤として1,8-ビス(トリメトキシシリルエチル)パーフルオロヘキサンを用いたが、このカップリング剤のフッ化炭素鎖の長さは、アルカリ成分を膜内に侵入することを防ぐのに十分であり、かつ、耐摩耗性に優れた高密度の膜を形
20 成することができる。

(実施例13)

- 実施例12と同様の方法で撥水膜を形成した。ただし、第2コート液を塗布後基材を300℃で10分焼成した後に第2コート液を塗布した。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。
- 25 1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。

2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。

3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。

5 4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

(実施例 14)

10 基材には、大きさ 3 cm× 3 cm、厚み 1 0 0 μ m のステンレス基材 (SUS304) を用いた。以下に示す組成の化学物質をそれぞれ混合して第 1、第 2、第 3 コート液を作製した。

1. 第 1 コート液

(1) エタノールと 2, 2, 2, -トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比
15 =8:2) : 50ml

(2) チタニウムテトライソプロポキシド : 10ml

(3) テトラエトキシシラン : 2ml

(4) アセチルアセトン : 3ml

(5) 塩酸 (36vol%) : 0.2ml

20 (6) 水 : 2ml

2. 第 2 コート液

(1) エタノールと 2, 2, 2, -トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比
=8:2) : 60ml

(2) 1, 8-ビス (トリメトキシシリルエチル) パーフルオロヘキサン

25 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_6\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml

(3) 水 : 1ml

(4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

3. 第3コート液

(1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比=8:2) : 60ml

5 (2) 1,6-ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン
($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 4ml

(3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン
($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) : 1ml

(4) 水 : 1 ml

10 (5) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

まず、第1コート液を3000rpm、20秒の条件でスピンコートした後、室温で1時間乾燥した後、450℃で5分焼成した。次に、基材が室温に戻った状態で、第2コート液を3000rpm、20秒の条件で基材に塗布した後、続いて、第3コート液を800rpm、20秒塗布した。その後基材を室温で1
15 時間乾燥後200℃で30分焼成した。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。
- 20 2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。
3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。
4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現でき
25 ていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実

現できた。

- なお、本実施例において、第1層目膜の成分であるシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドの容量比を2：10としたが、この値は、膜がアルカリ成分で破壊されず、かつ、第2層目膜を密着させるだけの充分な表面水酸基密度を有する。

(実施例15)

実施例14と同様に撥水膜を形成した。ただし、第2コート液を塗布後基材を300℃で10分焼成後、第3コート液を塗布した。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

- 10 1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。
2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。
3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示
- 15 された。
4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

20 (実施例16)

実施例14と同様に撥水膜を形成した。ただし、第3コート液の1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサンの代わりに1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン($((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$)を用いた。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

- 25 1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。

2. 結果(B)の評価: インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。

3. 結果(C)の評価: 耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。

5 4. 結果(D)の評価: インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

(実施例 17)

10 基材には、大きさ $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス基材 (SUS304) を用いた。以下に示したC-1、C-2液を調整した。

C-1液

(1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノールの混合溶液 (体積比で8:2) : 30ml

15 (2) 1,4-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 2ml、この化学物質を、以後、シランカップリング剤(A)と呼ぶ

(3) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 0.2ml、この化学物質を、以後、シランカップリング剤(B)と呼ぶ

20

C-2液

(1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノールの混合溶液 (体積比で8:2) : 19.5ml

(2) 純水 : 30ml

25 (3) 塩酸 (36vol%) : 0.5ml

C-1液を攪拌子で攪拌しながらC-2液を5ml少しずつ滴下した。滴下後

約1時間攪拌してコート液を作製した。このコート液においては、モル比で、純水／シランカップリング剤（A）は約30、シランカップリング剤（B）／シランカップリング剤（A）は約0.1であった。実施例11と同様に、これらの混合液をスピンコート法により基材に塗布した。スピン
5 コートの条件は3000rpmで20秒とした。なお、スピンコート時の環境は、温度は24℃、相対湿度34%とした。この環境における露点は5℃であった。その後、基材を室温で1時間乾燥した後、200℃で30分焼成した。

本実施例で作製した撥水膜評価結果を表2に示す。

1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが
10 示された。
2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。
3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。
- 15 4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズルが実現できた。

なお、本実施例で用いた1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベン
20 ゼンはベンゼン環を含むので、実施例11で用いた1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上する。

表2の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、顔料イ
25 ンクの存在下で耐摩耗試験を行った場合はその特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例11で作製した膜を顔料

インクを染み込ませた綿棒で100回擦り、膜表面状態を観測したところ、本実施の形態の膜表面は十数本程度の傷がつく程度であったが、実施例 11 の場合は 30 本程度の傷がついた。顔料インクには堅い無機物質が入っていて、摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

(実施例 18)

実施例 12 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第 2 コート液は、実施例 17 のコート液を用いた。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 2 に示す。

- 10 1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。
2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。
3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。
- 15 4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

- 20 なお、本実施例で用いた1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンはベンゼン環を含むので、実施例 12 で用いた1,6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性が向上する。

- 25 表 2 の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、顔料インクの存在下で耐摩耗試験を行った場合はその特性の差が顕著に現れた。

すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例 12 で作製した膜を顔料
インクを染み込ませた綿棒で100回擦り、膜表面状態を観測したところ、
本実施の形態の膜表面は十数本程度の傷がつく程度であったが、実施例
12 の場合は30本程度の傷がついた。顔料インクには堅い無機物質が
5 入っていて、摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度
の差によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

(実施例 19)

実施例 14 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第3コート液は、実
施例 17 のコート液を用いた。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表
10 2 に示す。

1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが
示された。
2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できて
いることが示された。
- 15 3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示
された。
4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現でき
ていることが示された。

以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実
20 現できた。

なお、本実施例で用いた1,4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベン
ゼンはベンゼン環を含むので、実施例 14 で用いた1,6-ビス（トリメ
トキシシリル）ヘキサンに比べて堅く（分子構造の取りうる自由度が少
ない）、この分子は密にパッキングして膜密度が大きくなり、耐摩耗性
25 が向上する。

表2の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、顔料イ

製した撥水膜は焼成温度が200℃の他の撥水膜に比べて耐摩耗性が高くなる。

表2の結果からは耐摩耗性の差はそれほど見出せていないが、顔料インクの存在下で耐摩耗試験を行った場合はその特性の差が顕著に現れた。

- 5 すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例14で作製した膜を顔料インクを染み込ませた綿棒で100回擦り、膜表面状態を観測したところ、本実施例の膜表面は十数本程度の傷がつく程度であったが、実施例14の場合は30本程度の傷がついた。顔料インクには堅い無機物質が入っていて、摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差
- 10 によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

また、同様に、実施例19で作製した膜との耐摩耗性の違いを調べた。そのために、顔料インクで濡らした綿棒で膜表面を1000回擦り、両者の違いを調べた。その結果、本実施例で作製した膜表面には20本程度の傷が生じたが、実施例19で作製した膜は50本程度の傷が膜表面に生じた。

- 15 これは、同じコート液を塗布したとしても、焼成温度が高い本実施例の膜の方が、これより焼成温度の低い実施例19の膜よりも耐摩耗性が向上することを示す。

(実施例21)

- 基材には、大きさ3cm×3cm、厚み100μmのステンレス基材
- 20 (SUS304)を用いた。以下に示す組成の化学物質をそれぞれ混合して第1、第2コート液を作製した。

1. 第1コート液

(1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液（体積比=8:2）：50ml

- 25 チタニウムテトライソプロポキシド：10ml

(2) テトラエトキシシラン：2ml

インクの存在下で耐摩耗試験を行った場合はその特性の差が顕著に現れた。すなわち、本実施例で作製した撥水膜と実施例 14 で作製した膜を顔料インクを染み込ませた綿棒で 100 回擦り、膜表面状態を観測したところ、本実施の形態の膜表面は十数本程度の傷がつく程度であったが、実施例 5 14 の場合は 30 本程度の傷がついた。顔料インクには堅い無機物質が入っていて、摩耗試験においてこれが研磨剤の役割を果たし、膜の密度の差によって傷のつき方に差が現れたものと推測できる。

(実施例 20)

実施例 14 と同様に撥水膜を形成した。ただし、第 3 コート液は、実施例 17 のコート液を用いた。また、第 3 コート液塗布後の焼成温度は 300℃で 15 分とした。本実施例で作製した撥水膜評価結果を表 2 に示す。

1. 結果(A)の評価：インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。

2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。

3. 結果(C)の評価：耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。

4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現できていることが示された。

20 以上の結果より、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

なお、本実施例で用いた第 3 層目の撥水膜はベンゼン環を含み耐熱性が高いため、炭化水素鎖のみを含んだ例えば実施例 14 で作製した膜よりも高い温度で焼成することができた。一般に、焼成温度が高いほど、シランカップリング剤の脱水重合反応が進み密度の高い重合膜が形成され、その膜の硬度と基材との密着性も高くなる。従って、本実施の形態で作

(3) アセチルアセトン : 3ml

(4) 塩酸 (36vol%) : 0.2ml

(5) 水 : 2ml

2. 第2コート液

5 (1) エタノールと2,2,2-トリフルオロエタノール混合溶液 (体積比=8:2) : 60ml

(2) (2-パーフルオロオクチル) エチルトリメトキシシラン

$(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$: 6ml

(3) 水 : 1 ml

10 (4) 塩酸 (36vol%) : 0.1ml

まず、第1コート液を3000rpm、20秒の条件でスピンコートした後、室温で1時間乾燥した後、450℃で5分焼成した。次に、基材が室温に戻った状態で、第2コート液を800rpm、20秒の条件で基材に塗布した後、基材を室温で1時間乾燥後、300℃で30分焼成した。本実施例で作製した

15 撥水膜評価結果を表2に示す。

1. 結果(A)の評価：静的接触角がフッ素樹脂に対する値よりも大きいのは、2層目の重合膜の表面凹凸が大きいためだと推測できる。一般に表面凹凸が大きいと後退接触角は小さくなる傾向にあり、今回の結果もそれを反映している。ただし、このような凹凸があっても、インクの拭
20 き取り性能は十分あった。従って、インクの良く弾く撥水膜が実現できていることが示された。

2. 結果(B)の評価：インクに対して耐久性のある撥水膜が実現できていることが示された。

3. 結果(C)の評価：試験後静的接触角と後退接触角は低下した。また、
25 静的接触角と後退接触角の値は小さくなった。このことは、耐摩耗試験により、2層目の撥水膜表面の一部が削られて表面凹凸が無くなり平ら

になったことを示す。この状態でインクの拭き取り性を評価した結果、インクは完全に除去できた。従って、耐摩耗性のある撥水膜が実現できていることが示された。

4. 結果(D)の評価：インクに対して耐久性のあるノズル板が実現でき

5 ていることが示された。

【表2】

実施例で作製した撥水膜の評価結果

撥水膜の種類	インクに対する接触角 (静的接触角-後退接触角：単位 deg)			
	初期値	インクに70℃ 500時間浸漬 後	10万回擦り後	インクに70℃で500 時間浸漬後の印字 特性
実施例11	61-59	50 - 48	61 - 59	良好
実施例12	62-60	50 - 48	62 - 60	良好
実施例13	62-61	50 - 48	62 - 61	良好
実施例14	62-61	50 - 48	62 - 61	良好
実施例15	62-61	50 - 48	62 - 61	良好
実施例16	62-61	45 - 40	62 - 61	良好
実施例17	65-62	55 - 52	65 - 62	良好
実施例18	66-62	55 - 52	66 - 62	良好
実施例19	66-62	55 - 52	66 - 62	良好
実施例20	66-62	55 - 52	66 - 62	良好
実施例21	90-70	70 - 40	70 - 60	良好

以上の結果より、耐アルカリ性の撥水膜が実現できた。さらにこの膜を用いて、インクジェットプリンタに適用可能なノズル板が実現できた。

- 10 なお、本発明の実施の形態及び実施例においてはシランカップリング剤としてアルコキシシラン化合物のみを示したが、これに限る必要はなく、水分量を厳密に制御すれば、反応性の高いクロロシラン化合物やシラザン化合物などを用いても同様の撥水膜が形成できる。また、実施例において、塗布方法はすべてスピンコート法を用いたが、これに限る必要は
- 15 なく、ディップ法、スプレー法など使用できることはいうまでもない。

また、本発明の実施例においては、撥水膜はいくつかのシランカップリング剤、溶媒としてエタノール、2,2,2-フルオロエタノール、酸性触媒として塩酸を用いたが、これに限る必要はなく、例えば、溶媒として、プロパノール、ブタノールやその混合物、酸触媒として硝酸、酢酸、ギ
5 酸なども使える。また、コート液の組成も実施の形態で示したものに限る必要はなく、シランカップリング剤を2種類以上組み合わせても良く、その他に例えば阻害剤、ポリエチレングリコールなどの増粘剤、表面張力を制御するための界面活性剤などを使用しても良い。また、撥水性を上げるためにフルオロアルキル鎖を有するシランカップリング剤の量を
10 増やすなど、その膜の使用目的によって変えることができる。さらに、本実施例において、ノズル孔はすべて放電加工で開けているが、これに限る必要はなく、レーザ加工、パンチング加工、エッチング加工などを使用できる。

産業上の利用可能性

15 以上、本発明によって耐アルカリ性の高い撥水膜をシランカップリング剤を用いて実現できた。

本発明の撥水膜はフルオロアルキル鎖を含み表面エネルギーが低いため、水以外に油など様々な液体をはじき、また、この膜に固着した固形物も簡単に除去できる。このため、本発明の撥水膜は調理機器、便器な
20 ど汚れが固着しやすい生活用品への防汚膜として有用である。特に、強アルカリの洗剤にさらされる部分への防汚膜として有用である。さらに、撥水性が必要とされ、アルカリ溶液に常時さらされる箇所への適用など様々な分野で利用できる。

請求の範囲

1. 固体基材上に形成された撥水膜であって、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し、中間部に炭化水素鎖を含む分子 (A) と、一方の末端にフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有する分子 (B) とを含み、かつ少なくとも前記分子 (A) と前記分子 (B) でポリマー膜を形成していることを特徴とする撥水膜。
2. 前記固体基材と撥水膜との間に、さらに、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し中間部にフッ化炭素鎖を含む分子から構成される第1下層ポリマー膜を形成した請求項1に記載の撥水膜。
3. 前記固体基材と第1下層ポリマー膜との間に、さらに、シリコンの酸化物とチタンの酸化物の混合物からなる第2下層酸化膜を形成した請求項2に記載の撥水膜。
4. 前記撥水膜最表面近傍における分子 (B) の濃度が、前記撥水膜内部における前記分子 (B) の濃度よりも高い請求項1に記載の撥水膜。
5. 前記分子 (A) と前記分子 (B) の割合が、モル比で分子 (B) / 分子 (A) = 0.001~0.2の範囲である請求項1に記載の撥水膜。
6. 前記分子 (A) が直鎖炭化水素鎖を含む請求項1に記載の撥水膜。
7. 前記分子 (A) がベンゼン環を含む請求項1に記載の撥水膜。
8. 前記直鎖炭化水素鎖を構成する炭素数が1以上10以下である請求項6に記載の撥水膜。
9. 固体基材上に形成された撥水膜であって、前記撥水膜が2層の薄膜から構成され、前記基材と接する第1層目の膜がシリコン酸化物とチタン酸化物の混合体からなり、前記シリコンの割合がモル換算でチタンの10%以上30%以下の範囲であり、前記第1層目の膜上に形成する第2層目

の膜がフッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤の加水分解物および脱水重合反応物から選ばれる少なくとも一つのポリマー膜であることを特徴とする撥水膜。

- 10 10. 固体基材上への撥水膜の製造方法であって、両末端に反応性官能基を有し中間部に炭化水素鎖を含むシランカップリング剤（A）と、一方の末端がフッ化炭素鎖で他方の末端に反応性官能基を有するシランカップリング剤（B）と、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製したコート液を前記基材に塗布し、前記基材を加熱することにより、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）で
- 10 ポリマー膜を形成させることを特徴とする撥水膜の製造方法。

11. 前記固体基材と撥水膜との間に、さらに、両末端に反応性官能基を有し中間部にフッ化炭素鎖を含むシランカップリング剤と、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第1下層コート液を前記基材に塗布してポリマー膜を形成すること請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
- 15

12. 前記第1下層コート液を固体基材に塗布後100℃以上300℃以下で加熱し、その後、前記シランカップリング剤（A）と前記シランカップリング剤（B）を含むコート液を塗布する請求項11に記載の撥水膜の製造方法。

- 20 13. 前記固体基材と第1下層ポリマー膜との間に、さらに、チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第2下層コート液を前記基材に塗布後焼成し、シリコンの酸化物とチタンの酸化物の混合物からなる酸化膜を形成した請求項11に記載の撥水膜の製造方法。

- 25 14. 前記分子（A）が直鎖炭化水素鎖を含む請求項10に記載の撥水膜の製造方法。

- 15 15. 前記分子(A)がベンゼン環を含む請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
16. 前記シランカップリング剤の反応性官能基がアルコキシシリル基である請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
- 5 17. 前記直鎖炭化水素鎖を構成する炭素数が1以上10以下である10に記載の撥水膜の製造方法。
18. 前記分子(A)がベンゼン環を含み、水と分子(A)のモル比が、水/分子(A)=20~150の範囲である請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
- 10 19. 前記分子(B)と分子(A)モル比が、分子(B)/分子(A)=0.001~0.2の範囲である請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
20. 前記シランカップリング剤(B)を含むコート液の有機溶媒が、フッ化炭素を有するアルコールを含む請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
- 15 21. 前記基材にコート液を塗布する雰囲気露点、前記雰囲気の温度よりも5℃以上低い請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
22. 前記基材表面へのコート液の塗布方法が、浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法、布による塗布、スピコート法、ローラ塗布法、ナイフコート塗布法及びフィルムコート塗布法から選ばれる少なくとも一つである請求項10に記載の撥水膜の製造方法。
- 20 23. 固体基材状への撥水膜の製造方法であって、
チタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、有機溶剤、水、および酸性触媒を含んで混合し調製した第1コート液を前記基材に塗布後300℃以上で焼成し、
- 25 フッ化炭素鎖を有するシランカップリング剤、有機溶剤、水、および酸性触媒を混合して作製した第2コート液を前記基材に塗布後前記基材

を焼成し、

前記第1コート液において、前記シリコンアルコキシドの割合がモル換算でチタンアルコキシドの10%以上30%以下の範囲であることを特徴とする撥水膜の製造方法。

- 5 24. 前記基材表面へのコート液の塗布方法が、浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法、布による塗布、スピコート法、ローラ塗布法、ナイフコート塗布法及びフィルムコート塗布法から選ばれる少なくとも一つである請求項23に記載の撥水膜の製造方法。

25. インクを吐出するノズル孔を有する基材のインクを吐出する側に
10 撥水膜が形成されたインクジェットノズルにおいて、

- 前記撥水膜が、少なくとも、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し、中間部に炭化水素鎖を含む分子 (A) と、一方の末端にフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有する分子 (B) とを含み、かつ少なくとも前
15 記分子 (A) と前記分子 (B) でポリマー膜であることを特徴とするインクジェットヘッド。

26. インクを吐出するノズル孔を有する基材のインクを吐出する側に撥水膜が形成され、

- 前記撥水膜が、少なくとも、両末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有し、中間部に炭化水素鎖を含む分子 (A) と、一方の末端にフッ化炭素鎖を有し他方の末端に少なくとも一つ以上のシロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-$) を有する分子 (B) とを含み、かつ少なくとも前
20 記分子 (A) と前記分子 (B) でポリマー膜であるインクジェットヘッドと、

- 25 相対的に記録媒体を移動させる移動手段とを備えたことを特徴とするインクジェット式記録装置。

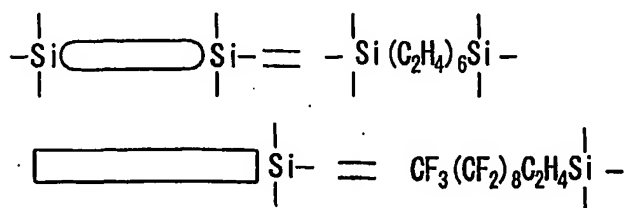
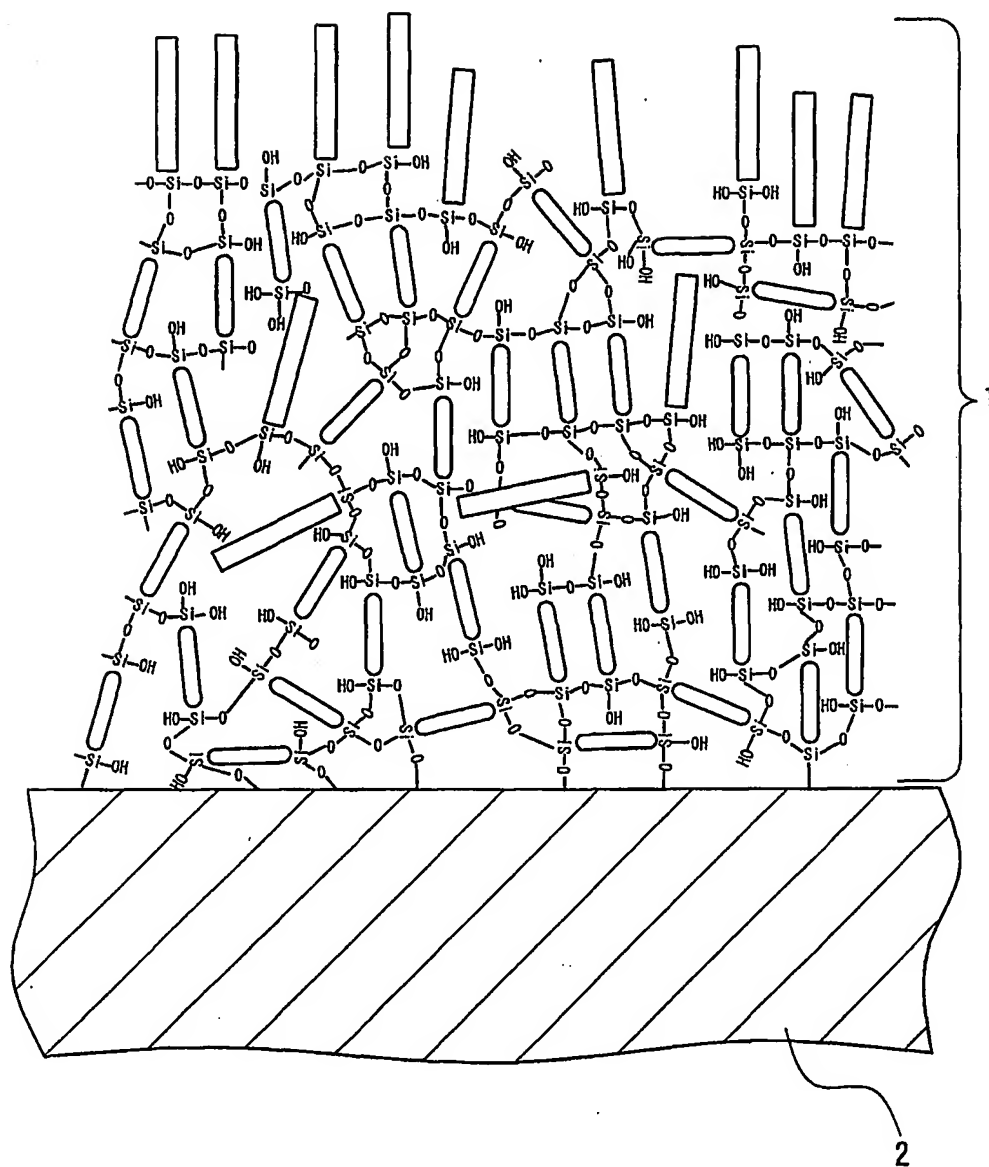


FIG. 1

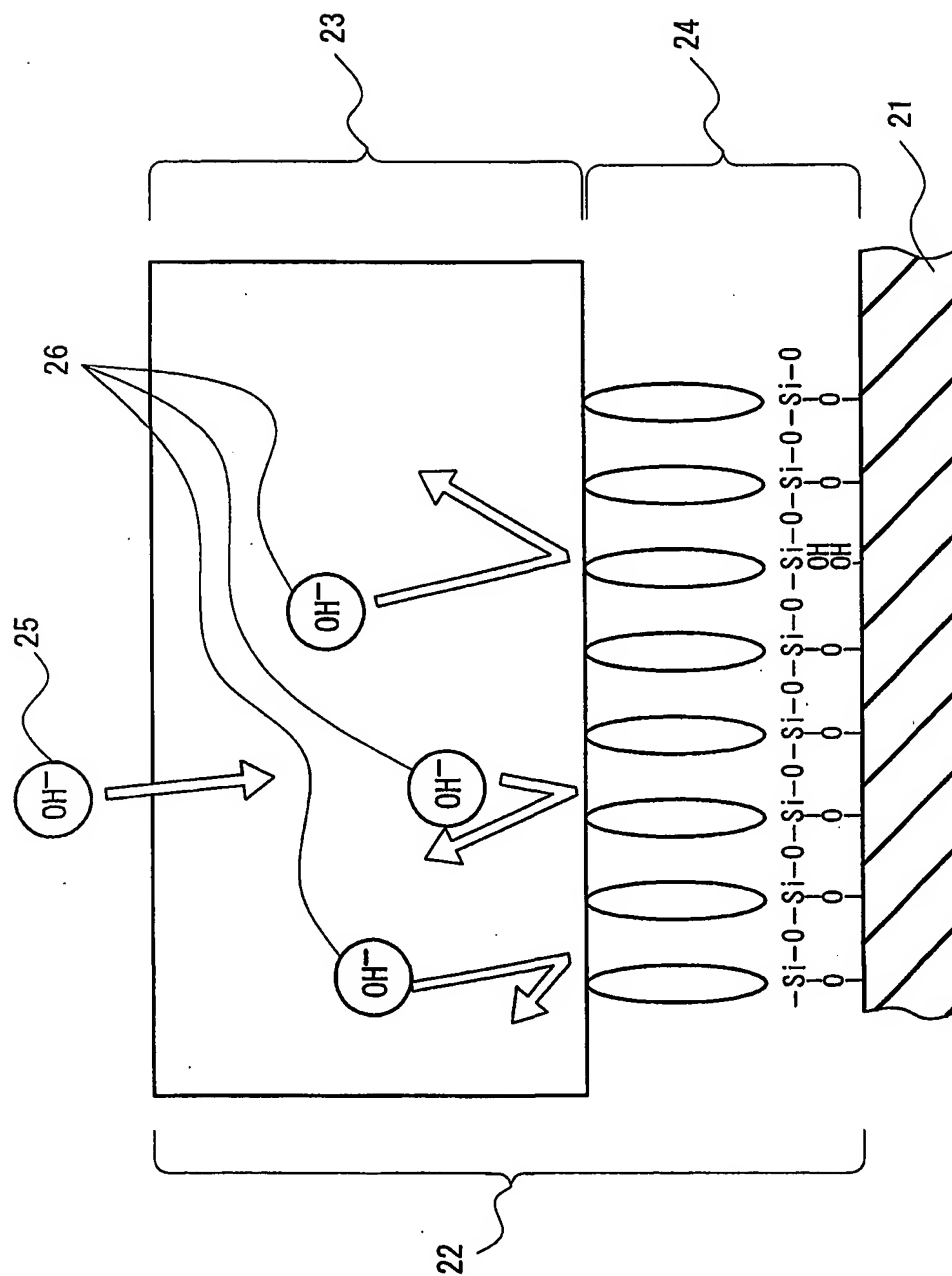


FIG. 2

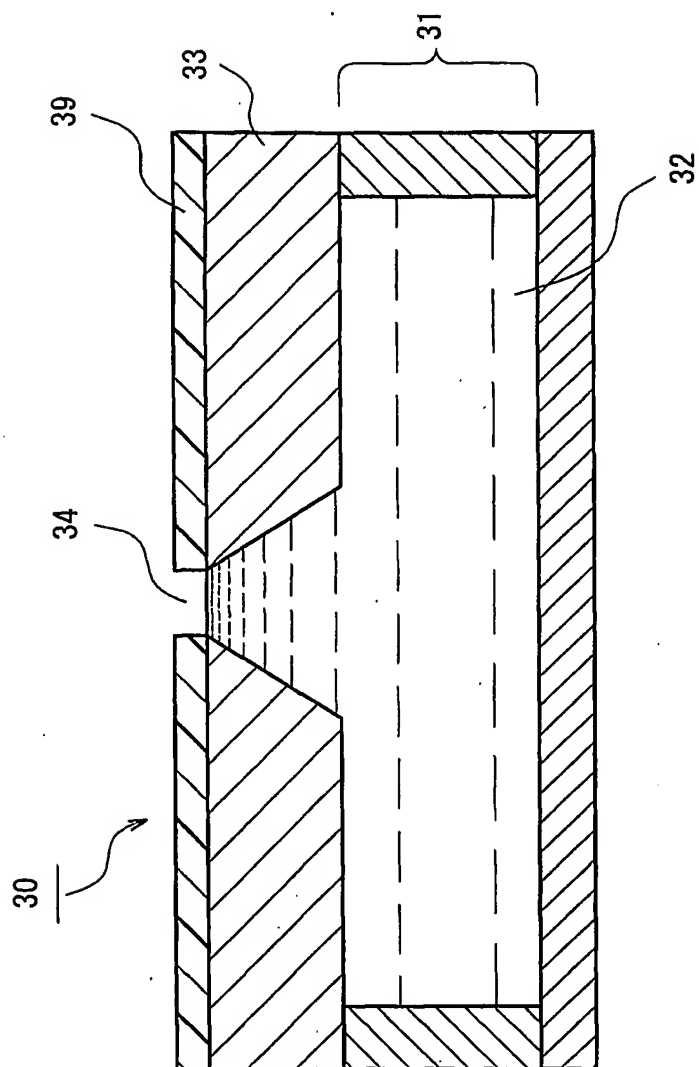


FIG. 6

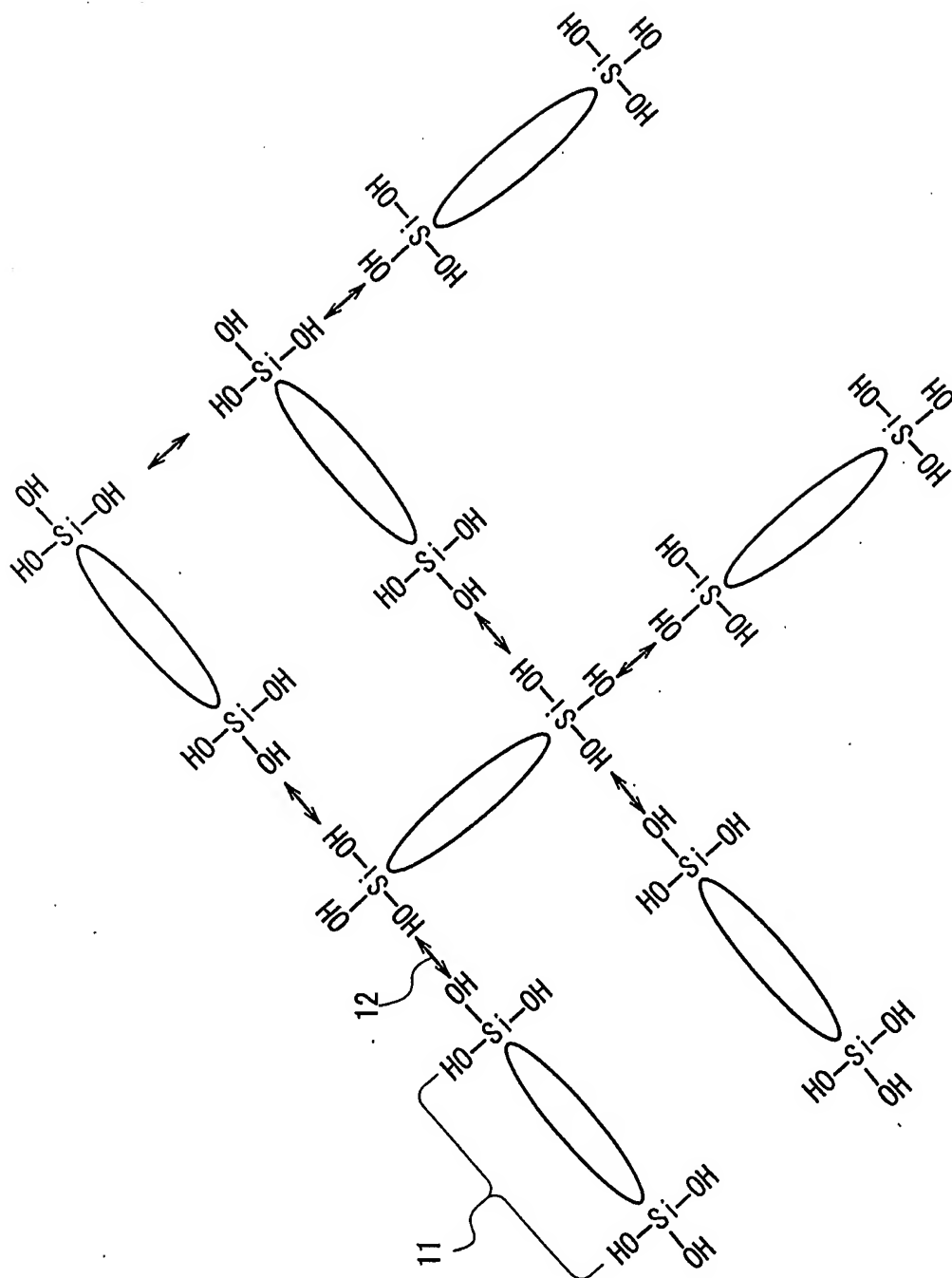


FIG. 3

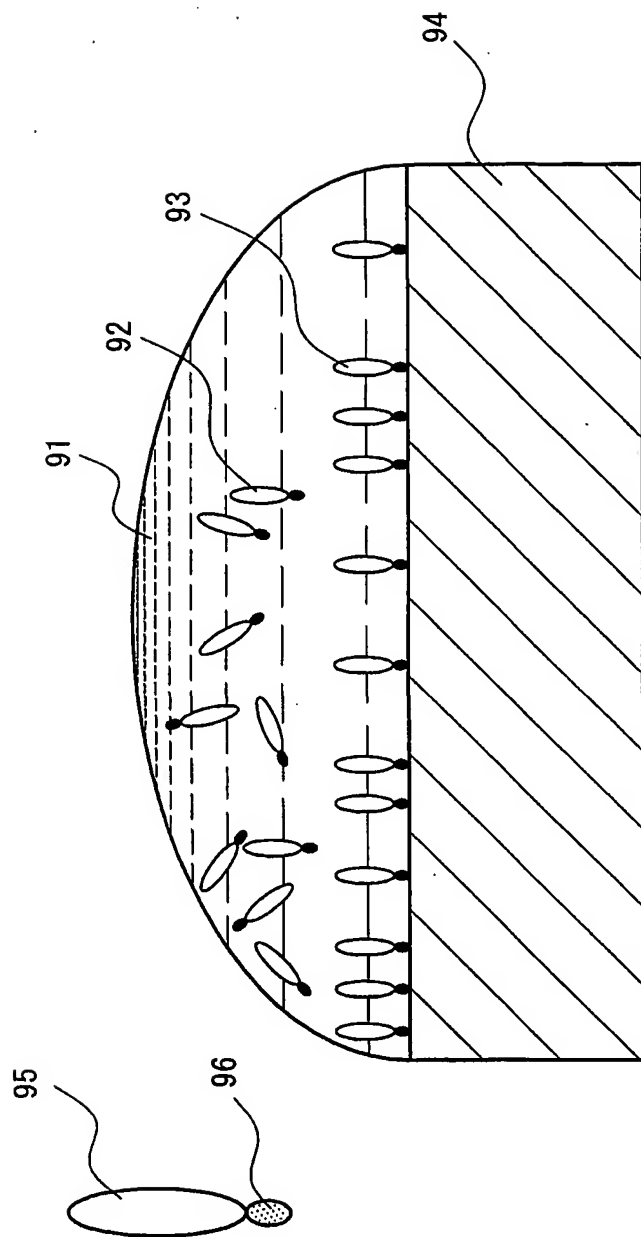


FIG. 4

FIG. 5A

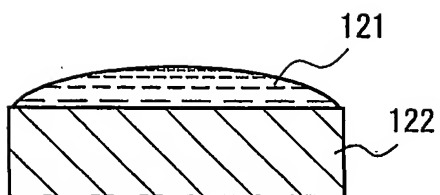


FIG. 5B

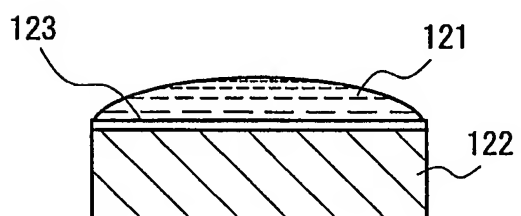
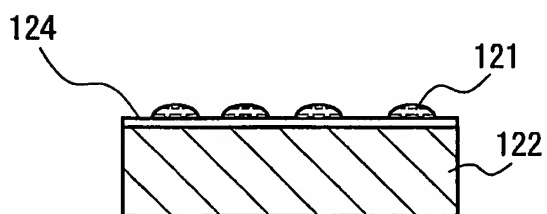


FIG. 5C



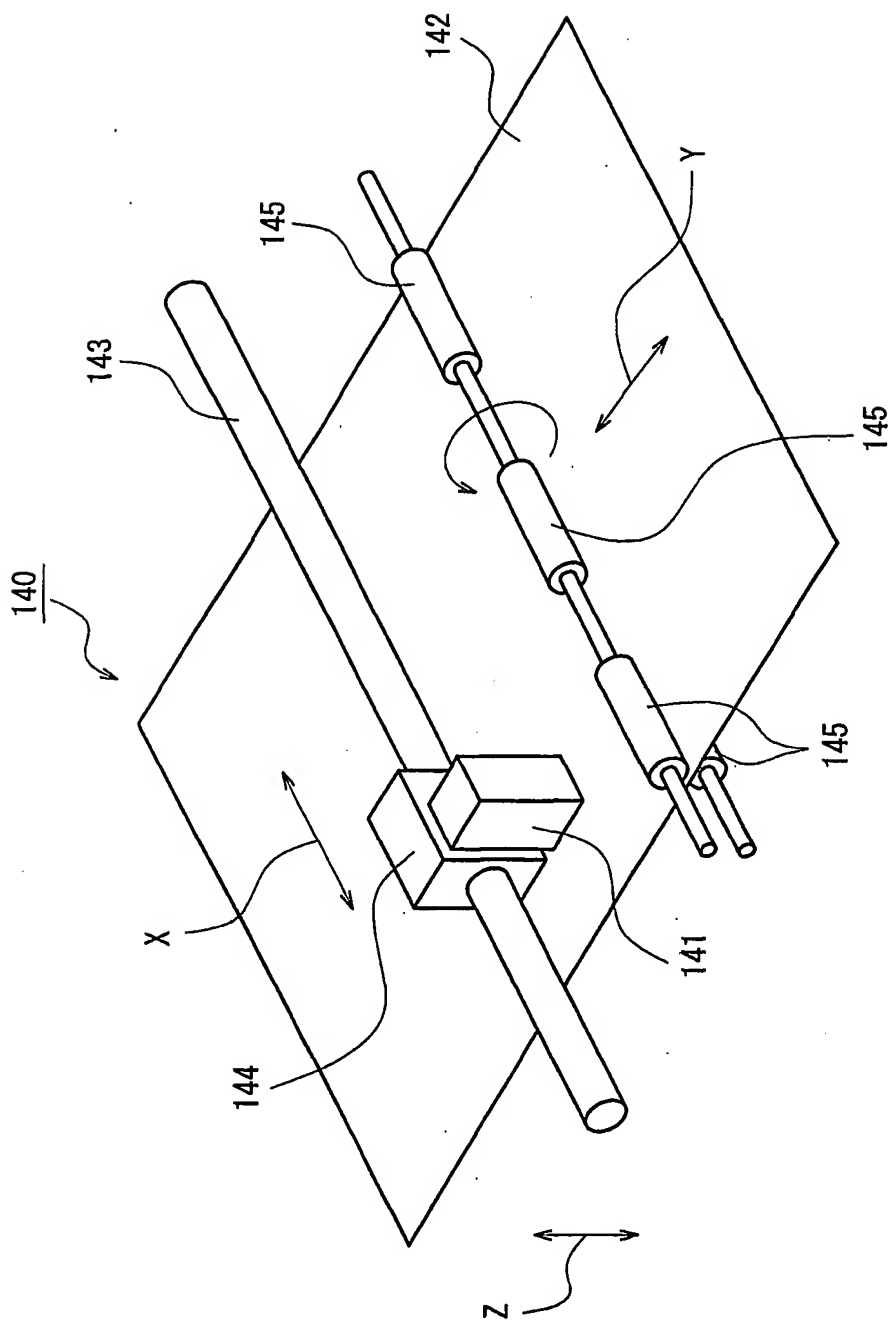


FIG. 7

FIG. 8A

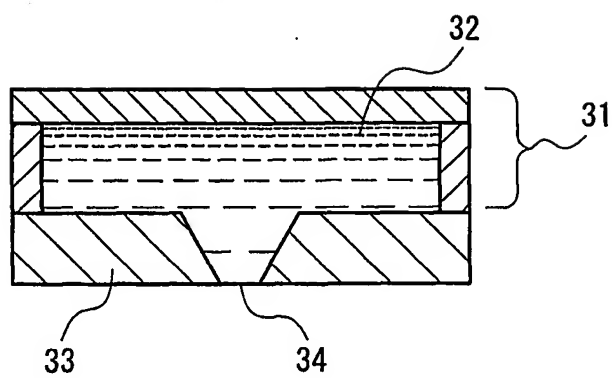


FIG. 8B

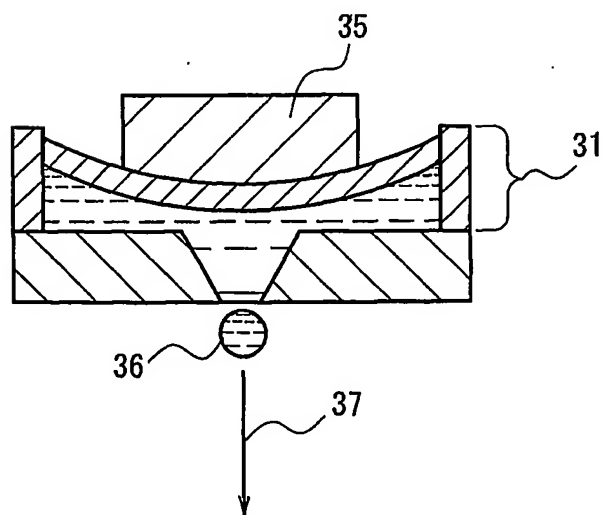


FIG. 9A

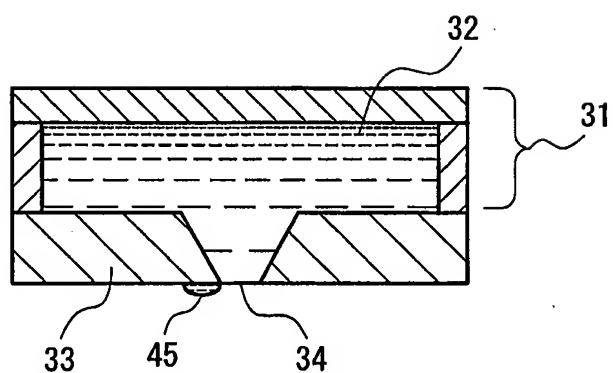


FIG. 9B

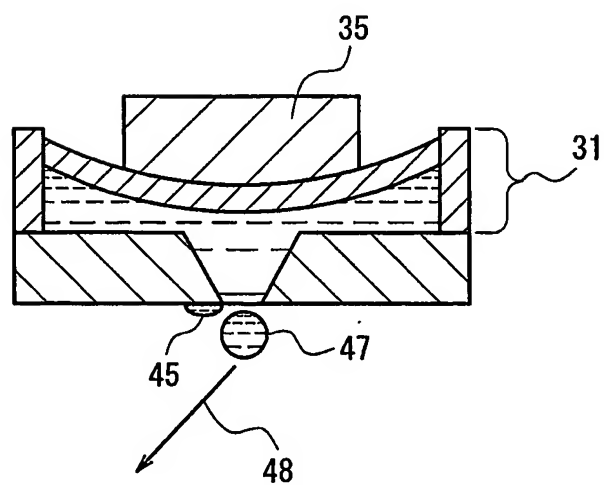


FIG. 10A

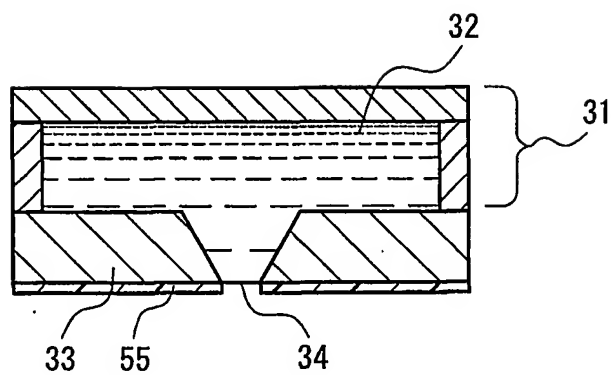
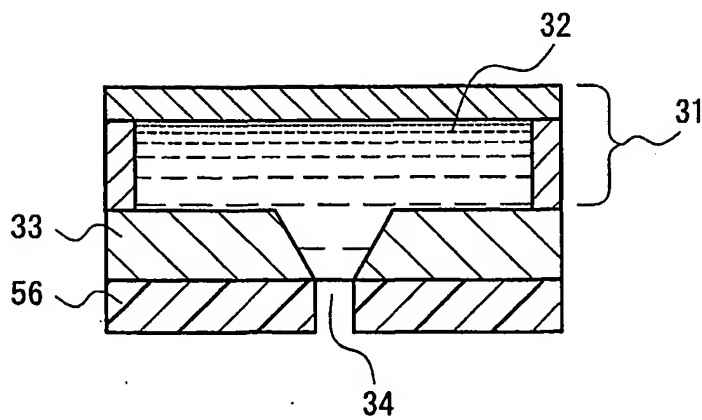


FIG. 10B



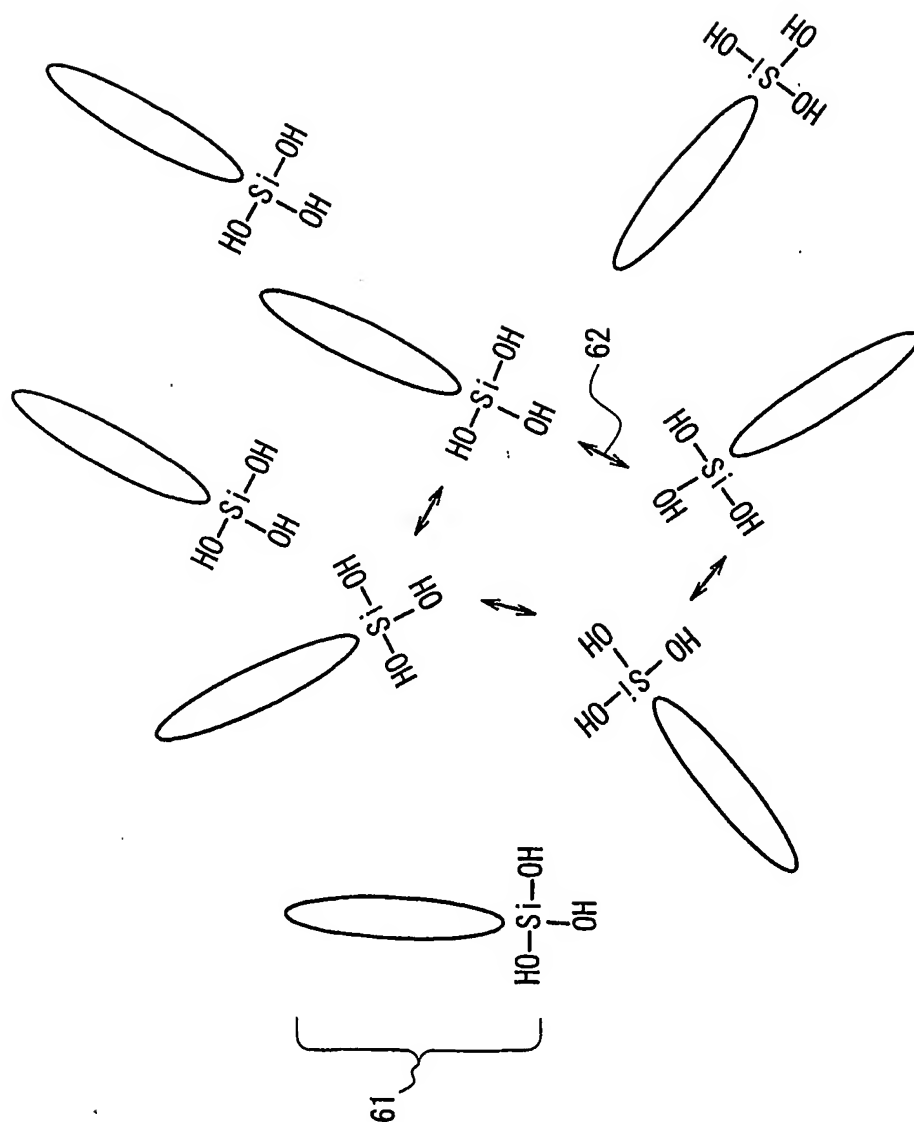


FIG. 11

FIG. 12A

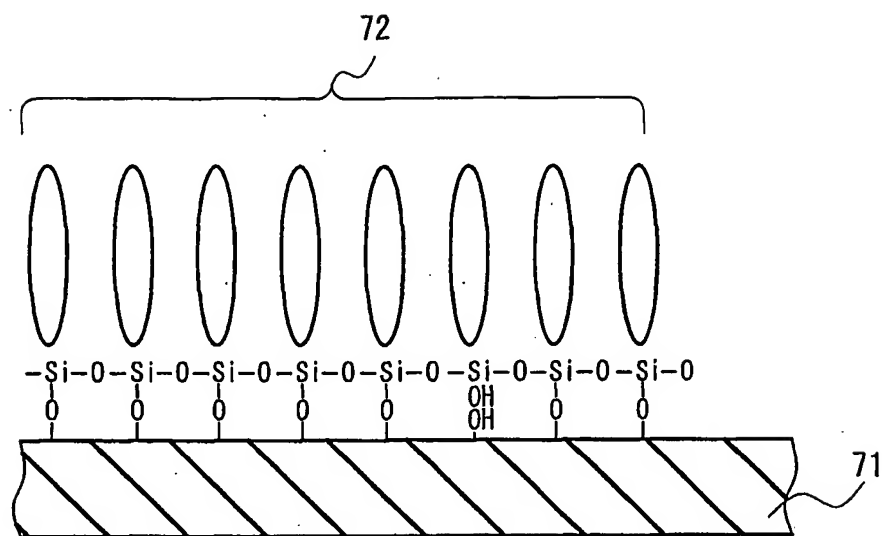
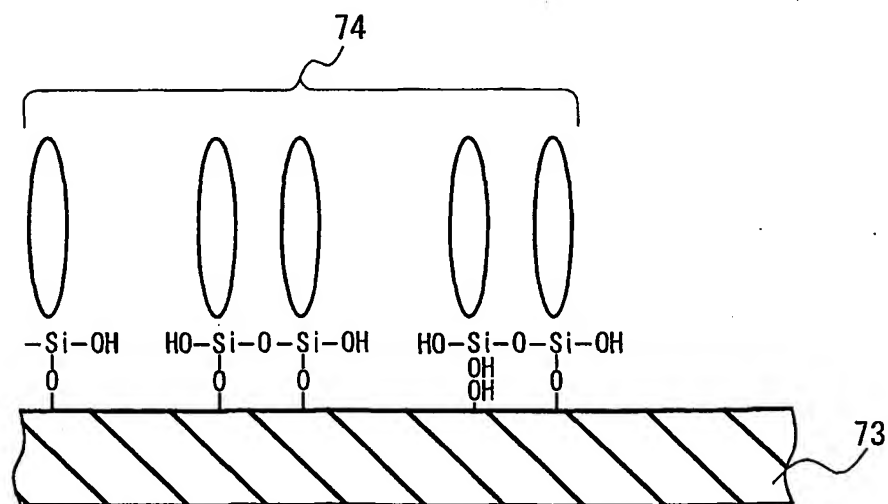


FIG. 12B



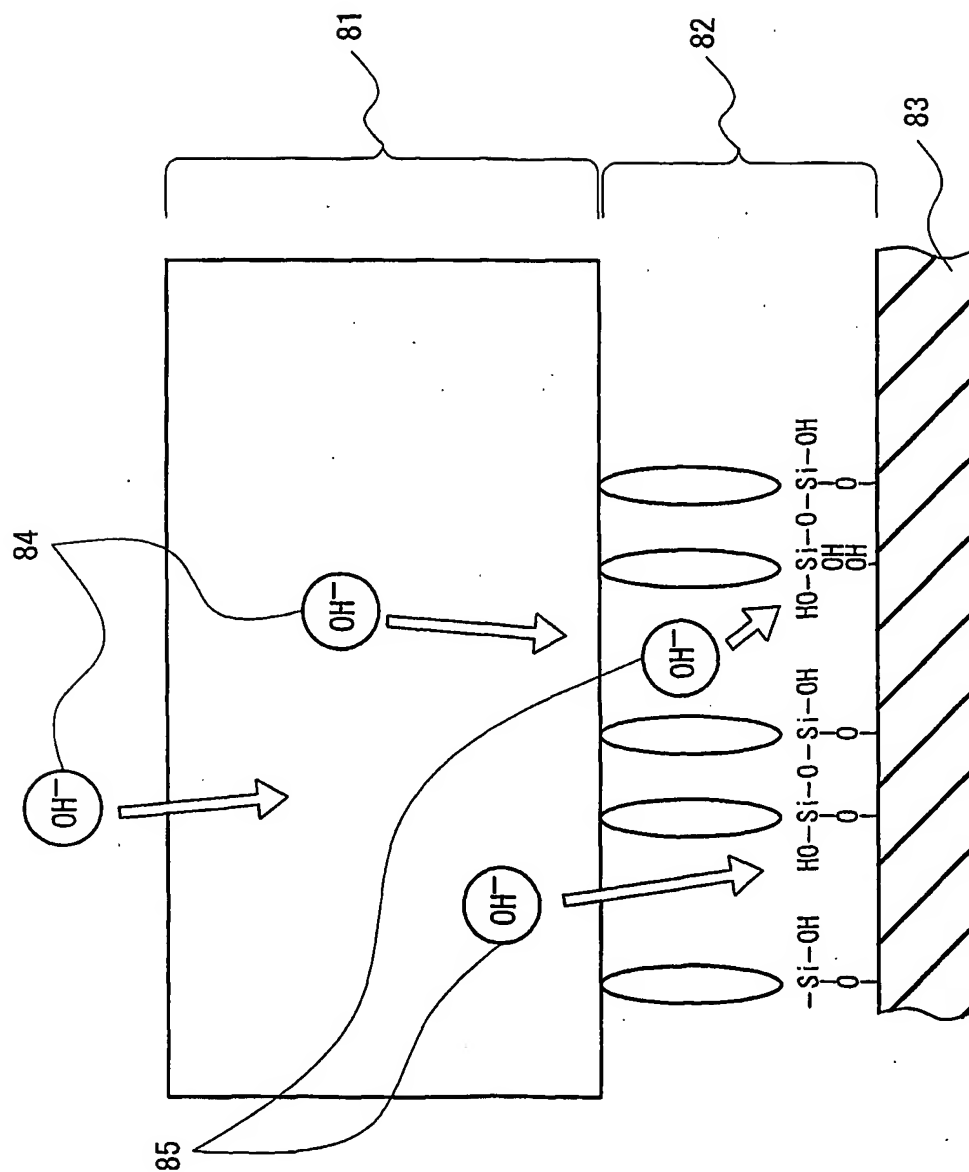


FIG. 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/18, B05D7/24, C09D5/16, 185/00, 183/08, B05D5/00,
B41J2/135, B32B27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/18, B05D7/24, C09D5/16, 185/00, 183/08, B05D5/00,
B41J2/135, B32B27/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-248480 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 October, 1990 (04.10.90), Claim 1; page 8, upper left column, line 20 to upper right column, line 13; page 8, lower right column, lines 1 to 8; examples 1 to 10 (Family: none)	1-2, 4-8, 10-12, 14-22
Y	JP 5-124818 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claim 1; examples 1 to 5 (Family: none)	3, 9, 13, 23-26
Y	JP 11-227213 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claim 1; Fig. 3 (Family: none)	3, 9, 13, 23-24
		25-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2002 (18.06.02)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2002 (02.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-277749 A (Konica Corp.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claim 1 (Family: none)	25-26
A	JP 11-279540 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claim 1; examples (Family: none)	1-26

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/03247

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C09K3/18, B05D7/24, C09D5/16, 185/00, 183/08,
B05D5/00, B41J2/135, B32B27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C09K3/18, B05D7/24, C09D5/16, 185/00, 183/08,
B05D5/00, B41J2/135, B32B27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-248480 A(旭硝子株式会社)1990. 10. 04 請求項1, 第8頁左上欄第20行目-右上欄第13行目, 第8頁右下欄第1-第8行目, 実施例1-10 (ファミリーなし)	1-2, 4-8, 10-12, 14-22
Y	JP 5-124818 A(日産化学工業株式会社)1993. 05. 21 請求項1, 実施例1-5 (ファミリーなし)	3, 9, 13, 23-26
Y	JP 11-227213 A(松下電器産業株式会社)1999. 08. 24 請求項1, 図3 (ファミリーなし)	3, 9, 13, 23-24
Y		25-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 02

国際調査報告の発送日

02.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-277749 A(コニカ株式会社)1999. 10. 12 請求項1 (ファミリーなし)	25-26
A	JP 11-279540 A(松下電器産業株式会社)1999. 10. 12 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	1-26

Pay Period	End Date	Handed to SPE	Signed	Comments
2007-17	5/30/2007		10/534,399	FAOM
2007-18	6/12/2007		10/527,681	FAOM
			10/538,819	FAOM
			11/176,319	Restriction
2007-19	6/26/2007		11/226,694	FAOM
			11/226,702	FAOM
			11/243,000	FAOM
2007-20	7/10/2007		10/521,900	FAOM
			11/239,448	FAOM
			11/239,452	FAOM
			11/239,454	FAOM
			11/512,437	FAOM
			10/542,575	Restriction
			11/236,027	Restriction
2007-21	7/24/2007		11/087,707	FAOM
			11/260,593	FAOM
			11/279,800	FAOM
			11/279,803	FAOM
			11/279,813	FAOM
			11/246,014	Restriction
2007-22	8/7/2007		11/516,021	Restriction
			10/518,060	Restriction
			11/109,344	FAOM
			10/552,918	FAOM
			11/067,808	FAOM
			11/084,170	FAOM
			11/064,649	FAOM
2007-23	8/21/2007		10/537,573	FAOM
			11/246,128	Restriction

		10/512,940	Restriction
		11/061,961	FAOM
		11/108,107	FAOM
		11/111,554	FAOM
		11/139,900	FAOM
		11/155,622	FAOM
		11/209,768	FAOM
		11/396,529	FAOM
2007-24	9/5/2007	11/070,160	FAOM
		10/516243	FAOM
		11/246,014	FAOM
		11/255,863	FAOM
		11/176,319	FAOM
		11/123,193	FAOM
		11/222,261	FAOM
		11111554	Express Abandonmen
2007-25	9/18/2007	11516010	Restriction
		10540833	FAOM
		10512750	FAOM
		10512953	FAOM
		10538680	FAOM
		10538682	FAOM
		11108107	Final Rejection
		11146267	FAOM
		11516021	FAOM
2007-26	10/4/2007	11145774	FAOM
		11099483	FAOM
		11116365	FAOM
		11079835	FAOM
		11148104	FAOM
			2nd non-final
		10527681	Final Rejection
2008-01	10/16/2007	11247535	FAOM

11245818	FAOM
10518060	FAOM
10538755	FAOM
10542800	FAOM
11108107	Advisory Action
	2nd non-final
	2nd non-final
	2nd non-final
11171326	FAOM
11256843	FAOM

2008-02 10/30/2007

11246128	FAOM
11516010	FAOM
11177304	FAOM
11249203	FAOM
11258927	FAOM
11242274	FAOM
11255711	FAOM
11255712	FAOM

2008-03 11/14/2007

10518349	2nd non final
11263229	FAOM
10551009	FAOM
11639318	FAOM
11079722	FAOM
11214105	final rejection
11266311	FAOM
11268878	FAOM
11175299	FAOM
11270189	FAOM
10555416	FAOM
11243000	Final Rej.

2008-04 11/27/2007

	2nd non-final
11087707	Final Rejection
11109344	final rejection
11226702	Final Rejection

11284944	FAOM
11289420	FAOM
11358239	FAOM
11376218	FAOM
11421218	FAOM

2008-05 12/11/2007

11419629	2nd non final
10562048	FAOM
10591609	FAOM
11301779	FAOM
10554989	FAOM
10586858	FAOM
10586859	FAOM
11256843	FAOM
11108107	Advisory Action
11226694	Final Rej
10516243	Final Rej
11070160	Final Rej
11279813	Final Rej.
11279800	Final Rej.
111219316	2nd non final

2008-06

10547429	FAOM
10555439	FAOM
11171326	FAOM
10556819	FAOM
10562539	FAOM
10528760	FAOM
11064649	Final Rejection
11176319	Final Rejection
11222261	Final Rejection
11512487	Final Rejection
	2nd Non-Final
10534399	Final Rejection
	2nd Non-Final
11084170	2nd Non-Final

2008-07

10527681	Advisory Action
11146267	Final Rejection
11402613	FAOM
10565499	FAOM
11264097	FAOM
11304628	FAOM
11286107	2nd Non Final
10527681	FAOM
11246128	Advisory Action
11291319	Allowance
11270830	FAOM
10355509	FAOM

SEE 11/227,179 related case

11214105 final rejection

11087707 final rejection

11226702 final rej.